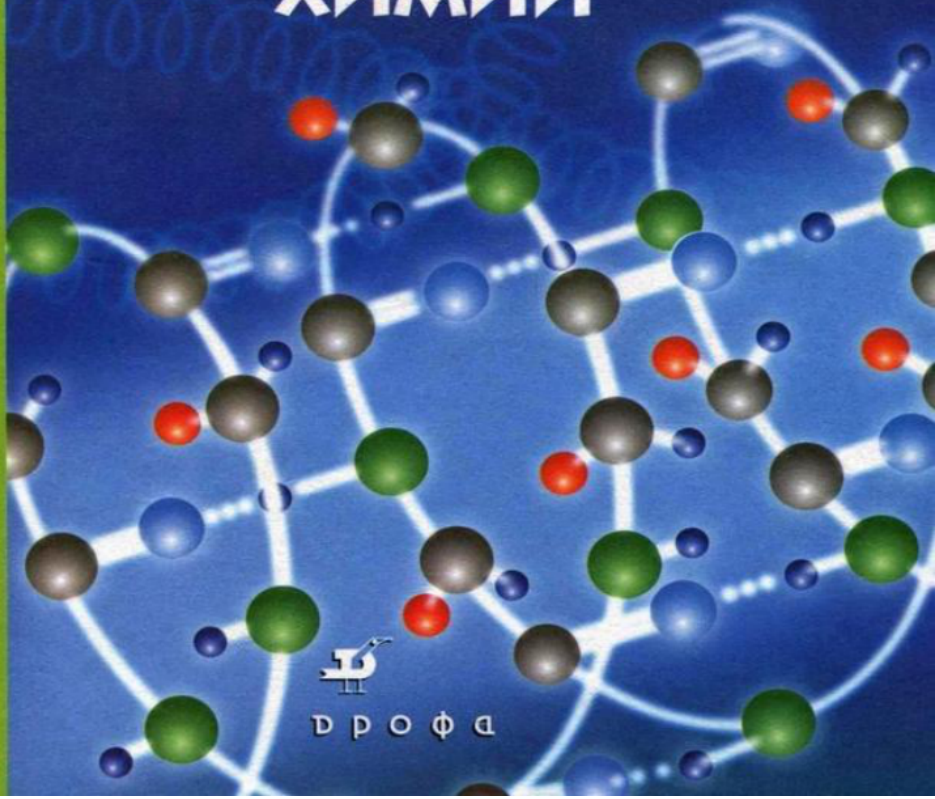
А. И. Артеменко

Занимательно!

УДИВИТЕЛЬНЫЙ МИР ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ДРОФА


SHOUT
SHARE
IT

Annotation

В книге рассказывается об удивительном мире соединений углерода, о законах и явлениях в органической химии, о химических связях между атомами в органических молекулах, об ученых-химиках, о научных открытиях. Книга адресована старшеклассникам, учителям, а также тем, кто интересуется органической химией.

- А. И. Артеменко
  - Предисловие
  - Глава 1
    -
    - 1.1. «Растительные и животные вещества» и «минеральные тела»
    - 1.2. Неожиданная реакция
    - 1.3. Свыше десяти миллионов!
    - 1.4. Непохожие друг на друга
    - 1.5. «...Она представляется мне дремучим лесом...»
    - 1.6. О химическом строении тел
    - 1.7. Как нарисовать молекулу
    - 1.8. Изомер означает «равный»
  - Глава 2
    -
    - 2.1. В глубь углеродного атома
    - 2.2. «Жилище» для электронов — орбиталь
    - 2.3. Гибрид из орбиталей
  - Глава 3
    -
    - 3.1. Тетраэдр — «подарок» природы
    - 3.2. Всегда ли двойная связь прочнее?
    - 3.3. Всем известный ацетилен
  - Глава 4
    -
    - 4.1. От простейших циклических соединений до...
    - 4.2. Как стать устойчивой?
    - 4.3. «Ароматический» не означает «ароматный»
    - 4.4. Бензольные кольца вместе и врозь
    - 4.5. Циклы с разными атомами
  - Глава 5
    -

- 5.1. Спирты, они же — алкоголи
- 5.2. Та же группа, но уже кислая

○ Глава 6

-
- 6.1. Союз двух групп
- 6.2. О кислотах и основаниях
- 6.3. Муравьиная кислота и ее «родственники»
- 6.4. Бензол и карбоксильная группа
- 6.5. От аммиака к аминам

○ Глава 7

-
- 7.1. «Кирпичики» для гигантов
- 7.2. И в организме, и в кислом молоке...
- 7.3. Двуликие вещества

○ Глава 8

-
- 8.1. Основа жизни
- 8.2. Жир или масло?
- 8.3. Сахар, хлеб и бумага

○ Глава 9

-
- 9.1. Белки из нефти
- 9.2. Запах и вкус из пробирки

○ Глава 10

-
- 10.1. Сколько их?
- 10.2. Почему лекарства лечат?
- 10.3. Атака на боль
- 10.4. Полимеры в медицине

○ Глава 11

-
- 11.1. «Состав» из тысячи «вагонов»
- 11.2. От галош до автомобильных шин
- 11.3. Волокна из колбы

○ Глава 12

-
- 12.1. Из истории красителей
- 12.2. Почему помидор красный, а платье белое?
- 12.3. Богаче радуги

○ Глава 13

-
- 13.1. «Частокол» на воде
- 13.2. Какими бывают ПАВ?
- 13.3. ПАВ и СМС вокруг нас

- Глава 14
  -
  - 14.1. «Черное золото»
  - 14.2. «Пища» для моторов
  - 14.3. Уголь глазами химиков
- Глава 15
  -
  - 15.1. Злые силы
  - 15.2. Земля должна быть чистой

А. И. Артеменко
Удивительный мир органической химии

Предисловие



Дорогие друзья!

Книга, которую вы держите в руках, не учебник, а книга для чтения по органической химии, которая адресована любознательным. В ней рассказывается об удивительном мире углерода, о законах и явлениях в органической химии, о химических связях между атомами в органических молекулах.

Из этой книги вы узнаете, как устроен атом углерода — особенный и уникальный элемент в природе, а также о многих химических веществах, которые окружают нас со дня рождения, о молекулах-гигантах и молекулах-циклах, о «странных» веществах, которые способны пребывать в разных «лицах».

Книга расскажет вам, чем отличаются органические вещества от неорганических, как устроены жиры и сахара, белковые продукты и различные пищевые добавки. Вы прочитаете о таких веществах, как бензин и керосин, об угле — сказочном источнике энергии и разнообразных органических веществ. А разве не интересно узнать, что такое нефть?

Однако главный вопрос, на который вы найдете ответ в этой книге: органическая химия — это друг или враг? Его ставит перед нами сама жизнь. Все мы знаем, что органическая химия глубоко проникла в жизнь современного человека. Продукты питания, одежда, обувь, лекарственные препараты, красители, строительные конструкции, электро-, радио-и телеоборудование, синтетические волокна, каучуки, средства повышения урожайности, взрывчатые вещества — вот неполный перечень того, что дает органическая химия человеку.

Но органическая химия — не только добрый друг. Она может стать и недругом, если с ней обращаться небрежно, безграмотно. Рост экологических проблем — печальная расплата за

многочисленные промахи и ошибки человека, производящего органические вещества и работающе-го с ними. Кроме того, органическая химия — щедрый источник не только полезных и необходимых для человека продуктов. Боевые отравляющие вещества, начинка мин и снарядов, патронов, наркотики, канцерогенные вещества — тоже органическая химия.

Прочитав эту книгу, вы узнаете о многих ученых-химиках, посвятивших свою жизнь этой удивительной науке. «Удивительный мир органической химии» — это рассказ о том, как первые робкие попытки химиков изучить, а потом и получить в лаборатории самые простые органические вещества привели к созданию синтетических продуктов, которые не встречаются в природе.

Книга адресована вам, старшеклассники. Однако не только вам, но и тем, кто интересуется органической химией. Прочитав ее, некоторые из вас, возможно, пожелают продолжить в будущем историю органической химии — этого удивительного мира соединений углерода.

Автор

Глава 1
Из истории органической химии



1.1. «Растительные и животные вещества» и «минеральные тела»

С самого рождения нас окружает множество разных веществ. Этих веществ на Земле так много, что перечесть их трудно. Они везде. Некоторые из них входят даже в состав нашего организма. Одни из веществ существуют со времен образования нашей планеты, другие — созданы руками человека. Причем последних с каждым днем становится все больше и больше.

Еще в древности все вещества, встречающиеся на Земле, делили на две большие группы. К одной группе относили древесину, уксус, спирт, масло, то есть вещества растительного и животного происхождения. Их химики сейчас называют *органическими.* В другую группу входили, например, вода, песок, железо, соль, стекло, золото и т. д. Это, как теперь известно, — *неорганические* вещества. Такое деление началось очень давно, еще до того, как люди узнали об их строении. Но уже тогда было известно, что вещества, которые находятся в почве, воде и воздухе, возникли очень давно, гораздо раньше, чем те, которые содержатся в растительных или животных организмах. Такое деление веществ вначале было случайным, основанным на простом человеческом опыте, интуиции.

Более четкую грань между органическими и неорганическими веществами попытались провести арабские алхимики еще в IX-X вв. Так, первую попытку такого деления связывают с именем известного ученого древности — Абу Бакр ибн Закарийа-ар-Рази (865-925), который занимался медициной и алхимией{Появившиеся в VIII-IX вв. первые арабские химики преобразовали слово *khemeia* в *al-kimiya.* Этот термин позднее у арабов заимствовали европейцы. Так в европейских языках появилось слово «алхимия». Его применяют, когда речь идет о периоде истории химии начиная с 300 г. и до 1600 г.}. В «Книге тайн» ученый разделил все вещества на минеральные, растительные и животные. Такое деление просуществовало почти тысячу лет! Даже в XVII-XVIII вв. химики, как правило, придерживались этого деления. Например, французский химик Николя Лемери (1645-1715) в своем учебнике «Курс химии» определяет химию как «искусство разделять различные вещества, которые находятся в смешанных телах». Под смешанными телами он понимал минералы, растения и животных, т. е. различал вещества неживой природы (минеральные) и живой (растительные и животные). Было также замечено, что вещества

растительного и животного происхождения обладают схожими свойствами, но в то же время они резко отличаются от минеральных веществ.

Наступила вторая половина XVIII в. Химики продолжали изучать вещества. Но это были главным образом неорганические соединения: кислоты, щелочи, соли. Однако в это же время химики уже стали уделять внимание и другим веществам — «растительным и животным». Это объяснялось необычностью и даже загадочностью этих веществ. Ведь они так отличались от веществ «неживой» природы! Многие из них не выдерживали даже простого нагревания. Такие вещества были настолько «нежными», что к ним было трудно применить те методы эксперимента, к которым привыкли химики. И все же с «растительными и животными» веществами работать было хотя и непривычно, но интересно. Тем более что со временем появлялся некоторый опыт работы.

В это время в химическом мире особой известностью пользовались два ученых — шведский химик Карл Вильгельм



Карл Вильгельм Шееле (1742—1786)

Шееле (1742-1786) и французский химик Антуан Лоран Лавуазье (1743-1794).



Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794)

К. Шееле был блестящим экспериментатором. Даже в то время, когда многие химики еще не осмеливались работать с веществами «живой» природы, этот ученый уже выделил из растительных и животных веществ многие органические кислоты (щавелевую, винную, мочевую, бензойную, яблочную, лимонную и др.). Кроме того, из жиров он получил глицерин. Но особенно много К. Шееле сделал в области «минеральной» (неорганической) химии: получил фтористый водород, сероводород, а также синильную, мышьяковую и молибденовую кислоты. Однако наиболее важные его открытия — получение кислорода и азота. Но все же К. Шееле так и не смог ответить на вопрос: в чем состоит отличие веществ, полученных из «живой» природы и из «минеральных тел». Он не смог ответить и на другой вопрос: почему у «растительных и животных тел» оказалось так много общих свойств.

Однако на эти вопросы смог ответить другой ученый — А. Лавуазье. Он был выдающимся химиком своего времени. Этого ученого знали все. Достаточно сказать о самом главном — о его теории *процесса горения.* Эта теория была самым крупным вкладом в развитие химии XVIII в. Как известно, до теории А. Лавуазье все процессы, протекающие при горении, обжиге металлов и дыхании, связывались с теорией флогистона. Утверждалось, что флогистон — составная часть всех горючих тел, которая выделяется при горении. А. Лавуазье доказал, что горение является процессом, связанным с поглощением кислорода. Другими словами, кислород — основное вещество, порождающее горение, т. е. окисление.

А. Лавуазье широко использовал аналитические методы в эксперименте, так как понимал важность точного измерения. Однако из-за несовершенства весов очень редко удавалось достичь такой точности. И все же ученый смог довольно точно проанализировать те продукты, которые получал при сжигании или прокаливании различных веществ. А. Лавуазье обнаружил, что при прокаливании «минеральных тел» образуются соединения разнообразного состава, а при сжигании «растительных и животных веществ» выделяются чаще всего два продукта — оксид углерода (IV) и вода. На основании этого ученый пришел к заключению, что основными элементами «растительных и животных» веществ являются углерод, водород и кислород, реже — азот, сера и фосфор. Таким образом, как бы ни был многообразен мир таких веществ, все они состоят практически из одних и тех же элементов. И тут А. Лавуазье делает правильное заключение: «растительные и животные» вещества должны обладать довольно близкими свойствами.

Такого же мнения придерживался и французский химик Антуан Франсуа Фуркруа (1755-1809), который пришел к тому же выводу. Это подтверждалось и многочисленными опытами. Поэтому в середине XVIII в. вещества растительного и животного происхождения химики выделили в особую группу. Такие вещества стали называть органическими, а науку, изучающую их, — *органической химией.* Этот термин впервые применил в 1807 г. знаменитый шведский ученый Йенс Якоб Берцелиус (1779-1848).


Йенс Якоб Берцелиус
(1779—1848)

Слово «органическая» он произвел от слова «орган», т. е. часть живого тела. И в этом не было ничего странного. Ведь «тела растительного и животного царства» (органические соединения) химики в то время могли выделять

лишь из живой материи — частей растений, животных и человека, а также из продуктов их жизнедеятельности. Вещества «неживой» природы (например, воду, соли, металлы и т. д.) Й. Берцелиус назвал неорганическими.

1.2. Неожиданная реакция

Итак, термин *органическое вещество* в начале XIX в. означал: вещество, выделенное из организма животного или растения. Даже речь не могла идти о том, что такое вещество можно получить в лаборатории из более простых соединений, т. е. методом синтеза. Все попытки получить органическое вещество (например, спирт, жир, краситель и др.) синтетическим путем считались заранее бесплодными и обреченными на неудачу. Но, может быть, химики в своих попытках были недостаточно настойчивыми?

Нет, они пытались, и не раз. Но все заканчивалось неудачей... Это порождало у химиков неуверенность в своей работе. Они все чаще стали задумываться о том, что при получении органического вещества им приходится сталкиваться с чем-то волшебным, непонятным и даже труднообъяснимым для их разума. И все же надо было разгадать это нечто, которое, как думали химики, должно выступать в роли особой и таинственной «жизненной силы», существующей лишь в живой природе. По мнению химиков того времени, «грубые и низменные неорганические силы» не могут рождать органические вещества. Без «жизненной силы» их получить невозможно — таков был приговор ученых...

Вот такие представления преобладали в химии до начала XIX в. Даже сам Й. Берцелиус на протяжении почти полувека верил в эту мифическую «жизненную силу». Более того, он был даже основателем теории этой «силы», которая получила название *витализма* (от лат. *vitalis* — жизненный). Считалось, что в органическом мире действуют совсем другие законы, чем в мире неорганическом.

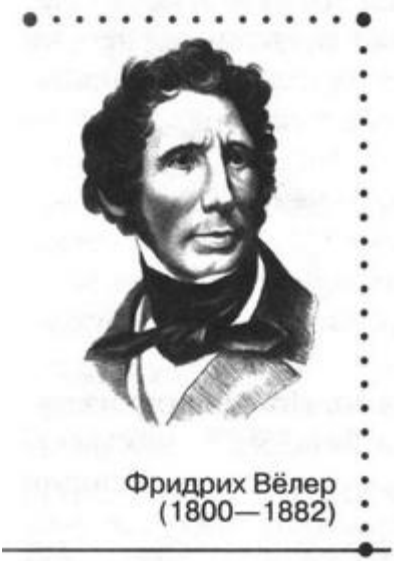
Чем же должны были заниматься химики, чтобы не вступать в конфликт с этой непонятной «жизненной силой»? Они могли выделять органические вещества из растений и животных, анализировать их, разлагать на составные элементы, однако снова получать из этих элементов исходные вещества химики даже не смели пытаться.

Но время, как известно, остановить невозможно. Постепенно наступили заметные изменения и во взглядах химиков. Многие из них начинали сомневаться в некоторых положениях теории «жизненной силы». Уже сам Й. Берцелиус стал задумываться о том, что объяснить все процессы, протекающие в организмах, влиянием только одной «жизненной силы» довольно трудно. Более того, он начал склоняться к мысли, что «наши знания о

законах соединения элементов в неорганической природе должны быть целиком применимы и к соединениям элементов в органической природе». И все же этот всемирно известный химик еще не верил в то, что органические вещества можно получать из неорганических в обычной химической лаборатории, используя метод синтеза. Такой способ получения он считал «несовершенным подражанием» природе...

Да и о каких синтезах могла идти речь в то время, если ни сам Й. Берцелиус, ни многие другие, менее известные химики не имели ни малейшего представления о строении органических веществ! Они даже углеродный атом не рассматривали как основу этих соединений...

Но вскоре произошло важное событие, и связано оно было с учеником Й. Берцелиуса — Фридрихом Вёлером (1800-1882).



Фридрих Вёлер
(1800—1882)

Еще будучи студентом-медиком, Ф. Вёлер много и с увлечением занимался химией. После окончания университета в 1823 г. молодой врач не порывает с химией, а даже отправляется в Стокгольм к Й. Берцелиусу для продолжения занятий химией, но уже в его лаборатории. Молодой исследователь был так увлечен химическими опытами под руководством знаменитого ученого, что сутками не выходил из лаборатории, удивляя окружающих огромным трудолюбием и большим интересом к проводимым исследованиям.

И вот однажды...

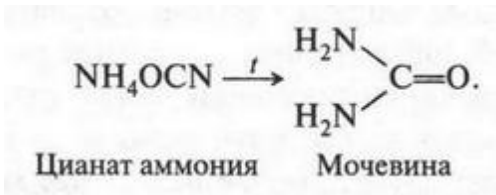
Это был обычный опыт, и сам Ф. Вёлер не ожидал от него ничего необычного. Однако при нагревании раствора цианата аммония он обнаружил, что при выпаривании образуются кристаллы, напоминающие... мочевину. Еще со студенческих лет молодой ученый помнил такие кристаллы, выделенные когда-то

из мочи. Но сейчас он был поражен.

Этого не может быть! Ведь мочевина — органическое вещество и образоваться может только в живых организмах. Разве могла она получаться в таком простом опыте? Да еще из неорганического вещества?!

Ф. Вёлер был в растерянности. Однако решил не спешить с выводами и ничего пока не говорить своему учителю. Нужно самому разобраться в этом, и лучше это сделать у себя дома, в Германии.

Вернувшись в 1824 г. на родину, Ф. Вёлер сразу же стал продолжать свои исследования. Опыт за опытом, десятки опытов... И наконец, вывод: ошибки быть не может. Ведь после каждого опыта он тщательно анализировал полученное вещество. Итак, это была мочевина! Сейчас схему этого синтеза можно представить так:



В 1828 г. Ф. Вёлер пишет статью о своем открытии и конечно же — письмо И. Берцелиусу. Статья вызвала большой и неоднозначный интерес среди химиков. Что же касается письма в Стокгольм, то в нем есть такая строка: «Я должен сообщить Вам, что я могу приготовить мочевину, не прибегая для этого к почкам человека, собаки или другого животного»{В те времена считали, что мочевина образуется в почках. Позже установили, что это происходит в печени.}. И тут же Ф. Вёлер спрашивает: «Можно ли рассматривать это искусственное получение мочевины как пример создания органического вещества из неорганического?» Другими словами, не является ли синтез мочевины из неорганических веществ опровержением теории «жизненной силы»?

Получив письмо, Й. Берцелиус испытал тяжелое чувство... Действительно, несколько строчек письма Ф. Вёлера перечеркивали все то, чему Й. Берцелиус посвятил пятнадцать лет жизни. Конечно же он не спешил с ответом на это письмо. Как ни старался, этот уже пожилой человек все же не смог скрыть своего раздражения. Но как настоящий ученый и честный человек, он хорошо понимал силу фактов. Правда, он не ответил прямо на вопрос своего ученика, но отдал должное его исследованиям и даже поздравил «с очень красивым открытием». Высоко оценив

научные работы Ф. Вёлера, ученый все же до конца своей жизни останется верным своей теории...

Получив мочевину лабораторным путем, Ф. Вёлер впервые в истории химии осуществил синтез органического вещества из неорганического. Поэтому этот синтез оставил заметный след в истории органической химии. Кстати, несколько раньше, в 1824 г., Ф. Вёлер получил щавелевую кислоту — продукт растительного происхождения, но ни он, ни другие не придали этому факту особого значения.

Неожиданное открытие Ф. Вёлера не осталось незамеченным. Оно вдохновило химиков на попытки синтеза органических веществ. За сравнительно короткий срок химикам удалось синтезировать немало органических соединений. Это был настоящий прорыв в органической химии! Так, в 1831 г. французский химик Теофил Пелуз (1807-1867) получил муравьиную кислоту из синильной кислоты, а русский химик Николай Николаевич Зинин (1812-1880) в 1842 г. при восстановлении нитробензола получил анилин. В 1845 г. немецкий химик Адольф Герман Кольбе (1818-1884) смог синтезировать уксусную кислоту, используя в качестве исходных веществ древесный уголь (углерод), водород, серу и хлор. Если синтез мочевины Ф. Вёлером породил все же сомнения относительно существования «жизненной силы», то синтез уксусной кислоты из элементов окончательно подорвал веру в эту «силу». Но на этом успехи органической химии не закончились. Французский химик Пьер Марселей Бертло (1827-1907) в 1854 г. осуществил синтез жироподобного продукта, который оказался близким к природным жирам. Этот ученый уже в 1860 г. прямо заявил о том, что его исследования направлены на «устранения жизненной силы» из органической химии, а через год известный русский химик Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886), действуя известковой водой на параформальдегид, получил сахаристое вещество.

Так началось великое вторжение химиков в мир органической химии. Уже никто не решался утверждать, что в получении органических веществ должна участвовать таинственная «сила». С каждым годом химики Германии, России, Франции, Англии наносили сокрушительные удары по виталистической теории, и в конце концов она была отброшена как ненаучная и мешающая их работе.

Успехи в органической химии были обязаны в немалой степени аналитическим методам, которые постоянно совершенствовались и уже позволяли установить с достаточной точностью простейшие — *эмпирические* (т. е. установленные

экспериментально) формулы органических веществ. Эти формулы показывали число атомов каждого элемента, входящего в состав молекулы. И тут нельзя не отметить работы по органическому анализу немецкого химика Юстуса фон Либиха (1803-1873), который значительно (по сравнению с А. Лавуазье) усовершенствовал аналитические методы для количественного определения углерода и водорода в органических веществах. Уже в 1831 г. Ю. Либих смог получить точные эмпирические формулы многих органических веществ. Он также разработал метод определения азота. Два года спустя французский химик Жан Батист Дюма (1800-1884) сделал этот метод еще более точным, и в таком виде он применяется в настоящее время. Со временем менялось только его инструментальное оформление.

Особый вклад в развитие органической химии сделан русским химиком А. М. Бутлеровым. В 1861 г. он сформулировал основные положения своей теории строения органических соединений. Эта теория позволила впервые взглянуть на органическую молекулу как на систему, имеющую строгий порядок связи между атомами. Но об этом мы расскажем подробнее несколько позже.

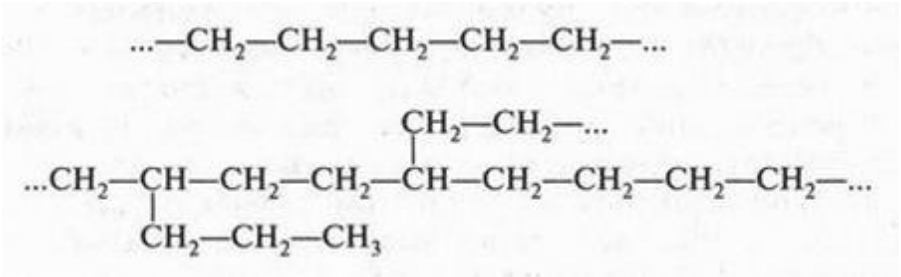
1.3. Свыше десяти миллионов!

Углерод — обязательный элемент всех органических соединений. Поэтому *органическую химию часто называют химией соединений углерода.* Кроме углерода, в состав органических веществ почти всегда входит водород, часто встречается кислород, несколько реже — азот, галогены, сера, фосфор. Как видите, органическая химия имеет дело с соединениями, содержащими не так уж много элементов. Действительно, из ста с лишним известных элементов требуется всего 10-12, чтобы образовать несметное количество разнообразных органических веществ. Остальные же элементы встречаются в соединениях неорганических. На первый взгляд может показаться, что органических веществ должно быть гораздо меньше, чем неорганических. Но это не так. Подсчитано, что органических соединений в настоящее время свыше десяти миллионов! И число это постоянно растет. Пока вы читаете эти строки, в лабораториях мира уже получены новые органические вещества. Но самое удивительное, что такому росту числа органических соединений не будет конца. Посмотрите, как росли темпы получения новых веществ: в 1880 г. их было всего 12 тыс., в 1910 г. — 150 тыс., в 1920 г. — 200 тыс., в 1940 г. — 500 тыс., в 1950 г. — 1 млн, в 1960 г. — 2 млн. А за последующие сорок лет их стало на 8 млн больше.

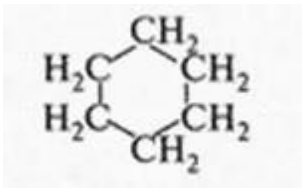
Вот еще интересный факт. В 1906 г. в США было основано периодическое издание журнала «Chemical abstracts», в котором регулярно публикуются сведения о новых веществах (в том числе и органических). Так вот, оказалось, что для публикации 1 млн записей о веществах потребовался 31 год, для второго миллиона — 18 лет, третьего — 7 лет, а для четвертого — всего 4 года. Вот какими темпами работают химики!

И все же, почему органических соединений так много?

Атом углерода, который является основой всех органических веществ, — особый элемент в природе. Он способен образовывать химические связи не только с другими элементами, но, что очень важно, и с другими углеродными атомами, образуя при этом разные по длине прямые и разветвленные цепи:



При этом образуются молекулы, содержащие от нескольких углеродных атомов до десятков, сотен и более. Углеродные атомы могут образовывать и замкнутые цепи — циклы. Например, циклогексан:



Вот почему ни один элемент в природе не может дать такого разнообразия веществ, как углерод. Довольно скромно рядом с ним выглядит кремний. Самая длинная цепочка, которую в состоянии образовать атомы кремния, содержит всего 55 атомов. Но даже для образования такой молекулы необходимы специальные условия!

Если же углеродную цепь разнообразить включением в нее других элементов, то число различных перестановок в молекуле окажется огромным. А ведь в органических соединениях содержатся не только простые связи, но и двойные и тройные. Это тоже увеличивает разнообразие органических веществ. Правда, нам могут возразить. Скажут, если неорганическая химия изучает практически все известные нам элементы, то возможность различных перестановок в неорганических веществах будет гораздо большей. И такая возможность, казалось бы, будет возрастать с ростом различных атомов. Однако это не так. Дело в том, что неорганические вещества будут прочными только в том случае, если в состав их молекул будут входить два, три, но не более десятка различных атомов. По мере присоединения все новых и новых элементов молекула становится непрочной и склонной к разрушению.

1.4. Непохожие друг на друга

Чем же отличаются органические вещества от неорганических?

Чтобы ответить на этот вопрос, проделаем очень простой опыт. Нагреем несколько кристаллов органического вещества. Даже при сравнительно невысокой температуре они начинают плавиться и переходят в жидкое состояние. Если температуру еще повысить, то эта жидкость начинает пениться (кипеть), а потом разлагаться, сгорать или обугливаться. Например, если сухую деревянную палочку внести в огонь, то она, постепенно обугливаясь, сгорает и переходит в тлеющие угли. Проделаем еще такой опыт. Возьмем пинцетом кусочек сахара и внесем его в пламя горелки. Вначале из сахара выделяются газы, затем он обугливается и сгорает.

Если охладить продукты, которые получились от сгорания палочки и сахара, то в них вы не узнаете прежние предметы.

А теперь поступим иначе. Внесем в пламя любое неорганическое вещество, например хлорид натрия. Вы увидите, что соль ведет себя совсем иначе, чем палочка и кусочек сахара. Соль выдерживает даже очень высокую температуру. Она вначале растрескивается на мелкие кусочки, а потом, если бы удалось повысить температуру до 800 °С, начинает плавиться. При 1440 °С расплавленная соль закипает. Но стоит расплавленную соль охладить, как получается тот же продукт, что был вначале. Эта соль опять пригодна для приготовления пищи!

Есть еще одно отличие между органическими и неорганическими веществами. Известно, что большинство неорганических веществ хорошо растворимо в воде. В то же время органических веществ, которые растворяются в воде, не так уж и много. Почему?

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо рассмотреть, как связаны между собой атомы в молекулах неорганических и органических веществ.

Известно, что любой атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома, и отрицательно заряженных электронов, окружающих это ядро. Электроны располагаются от ядра на различных расстояниях. Группы электронов, удаленные на одинаковое расстояние от ядра и обладающие одинаковой энергией, образуют *слои (оболочки)*. Чем дальше от ядра расположены эти слои, тем большей энергией обладают их электроны. Поскольку атом — нейтральная частица, то это

означает полную компенсацию положительного заряда ядра отрицательным зарядом всех электронов, входящих в атом. Но иногда такой компенсации не происходит. Это связано с тем, что число электронов в атоме может изменяться: при определенных условиях атом способен присоединять или отдавать несколько электронов. Если атом принимает электроны, то возникает избыточный отрицательный заряд и нейтральный атом превращается в отрицательную частицу — *анион.* Если же атом отдает электроны, то преобладает положительный заряд ядра и образуется положительно заряженный ион — *катион.* Поясним это на примере образования молекулы хлорида натрия. Атом натрия при взаимодействии с атомом хлора отдает ему единственный электрон, который расположен на внешнем электронном слое. В результате у атома натрия остаются 10 электронов (всего же было 11 электронов), а у атома хлора их будет уже 18 (было 17) (рис. 1). Так как терять и приобретать электроны могут только внешние электронные слои атомов, то на этих слоях у атомов натрия и хлора остается по восемь электронов, как у инертных газов (неона, аргона и др.). Следовательно, эти слои приобретают устойчивую электронную конфигурацию. Итак, вместо нейтрального атома натрия образовался катион, а атом хлора превратился в противоположную частицу — анион. Поскольку разноименные заряды, как известно, притягиваются, то из ионов образуется молекула хлорида натрия. Связь между катионом и анионом хлора называется *ионной.* Молекулы, имеющие ионную связь, всегда полярны, так как в них в одной области группируются положительные заряды, а в другой — отрицательные. Теперь посмотрим, что же происходит при растворении полярной молекулы хлорида натрия в воде.

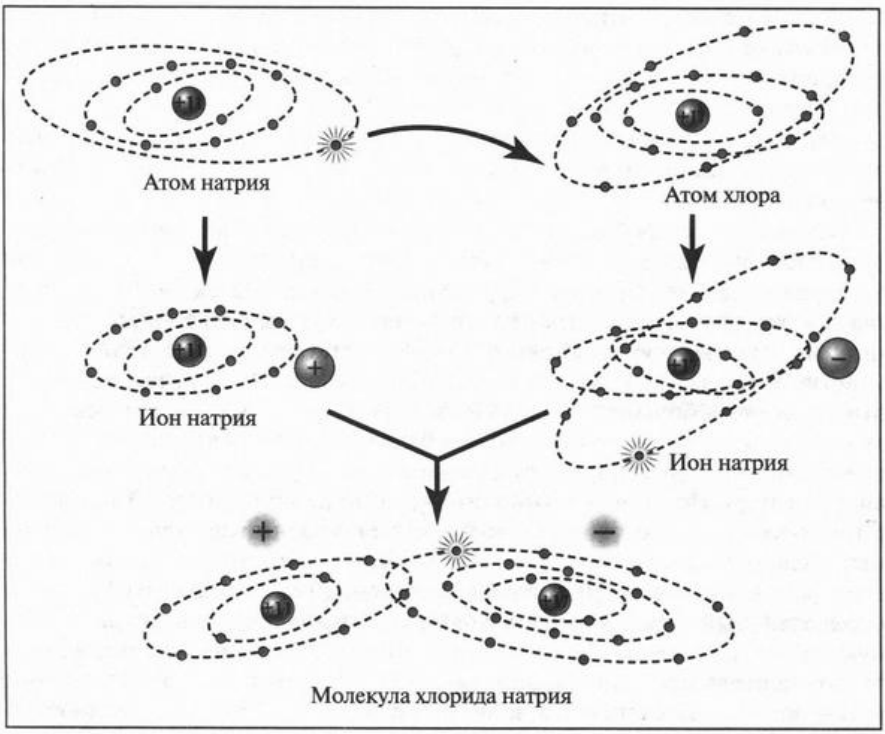


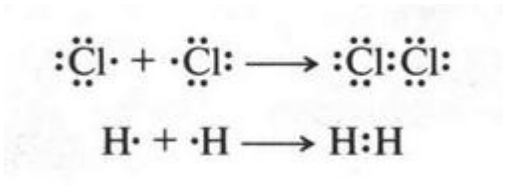
Рис. 1. Схема образования молекулы хлорида натрия из атомов натрия и хлора (звездочкой отмечен электрон, который переходит от атома натрия к атому хлора)

Сразу же напомним, что в молекуле воды также преобладает ионная связь. Когда же полярные молекулы воды приближаются к полярным молекулам хлорида натрия, то происходит ориентация этих молекул друг относительно друга. Они располагаются так, что к катиону натрия и аниону хлора подходят молекулы воды с противоположным знаком. В результате между молекулами воды и хлорида натрия возникает притяжение. Затем молекулы воды внедряются между ионами хлорида натрия, ослабляют связь между ними и «растаскивают» ионы натрия и хлора в разные стороны. Вот так происходит процесс растворения неорганических веществ.

Совсем по-другому протекает растворение органических соединений. Это и неудивительно. Ведь химическая связь между атомами в органических соединениях совсем другая, чем в неорганических. Если ионная связь образуется между атомами, которые способны отдавать и присоединять электроны (как в случае атомов натрия и хлора), то химическая связь в органических веществах соединяет такие атомы, которые такой способностью не обладают. Тогда как же соединяются эти атомы?

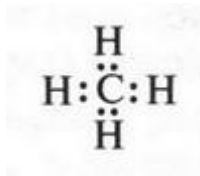
В этом случае все происходит гораздо проще. Атомы,

вступающие в химическую связь, не теряют и не присоединяют электроны, они их... «обобществляют», т. е. делают общими для двух атомов. Например, в случае образования молекул хлора или водорода такой процесс можно изобразить так:



На этих схемах точками изображены электроны наружных слоев. Две точки между атомами в молекуле обозначают электронные пары, состоящие из «обобществленных» электронов. Эти электроны в одинаковой мере принадлежат сразу обоим атомам. Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется *ковалентной связью.* Такая связь является основной химической связью для органических соединений.

Рассмотрим образование ковалентных связей в самом простом органическом веществе — метане. Его молекула состоит из одного атома углерода и четырех атомов водорода, т. е. его эмпирическая формула будет CH_4. Поскольку на внешней электронной оболочке углеродного атома находятся четыре валентных электрона, то он способен образовать четыре ковалентные связи С—Н. Эти связи образуются за счет «обобществления» четырех электронов атома углерода и четырех электронов атомов водорода (по одному от каждого атома) (рис. 2). В результате во внешнем электронном слое атома углерода будет находиться восемь электронов (как у инертного газа неона), а у каждого атома водорода — два (как у инертного газа гелия). Поэтому формула молекулы метана с четырьмя электронными парами будет выглядеть так:



Электронную пару обычно изображают в виде одной черточки. Эта черточка обозначает простую (одинарную) химическую связь.

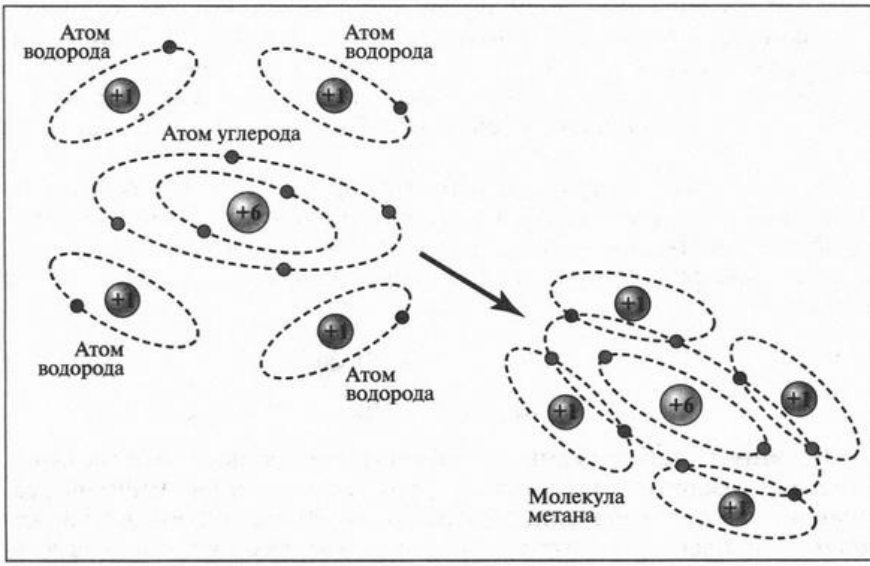
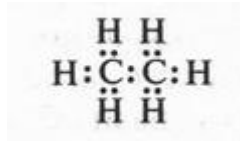


Рис. 2. Схема образования молекулы метана из четырех атомов водорода и одного атома углерода. Один электрон атома водорода и один из электронов атома углерода объединяются в одну электронную пару, принадлежащую обоим атомам

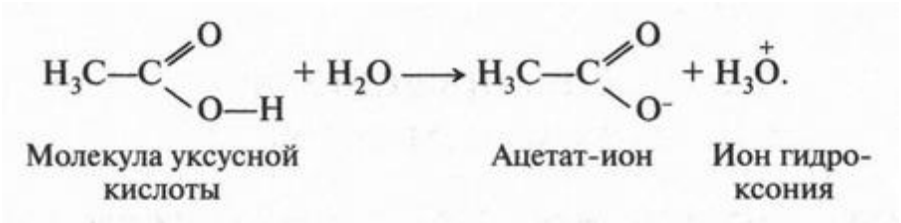
Следующий за метаном углеводород — этан C_2H_6 — содержит семь электронных пар:



Однако не следует забывать, что на самом деле каждому атому принадлежит только половина образовавшейся электронной пары!

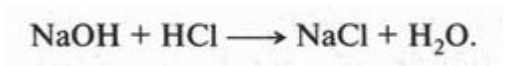
Итак, молекулы органических соединений, в отличие от неорганических, построены не из ионов, а из нейтральных атомов. Поэтому полярные молекулы воды с органическими молекулами взаимодействовать, как в случае хлорида натрия, не будут. Они отскакивают от них, как от стенки горох. Вода — основной растворитель для неорганических веществ — в мире органической химии уступает таким растворителям, как спирт, бензол, эфир и др. Тут подтверждается старое химическое правило: «подобное растворяется в подобном». Но даже и в этих растворителях органические вещества будут распадаться на отдельные молекулы, а не на ионы. Например, при растворении сахара в воде в сладком растворе будут находиться только молекулы этого органического вещества. Правда, есть и такие

органические соединения, которые не только растворяются в воде, но и образуют в ней ионы. Примером могут служить карбоновые кислоты, соли и др. Вот как образуются ионы уксусной кислоты при ее диссоциации:



Однако таких соединений в органической химии не так уж и много. Но даже и в этом случае ионный заряд возникает не на атоме углерода, а на кислородном атоме. Это означает, что разорвалась не углерод-водородная связь, а кислород-водородная.

Химики давно заметили, что при проведении химических реакций скорость взаимодействия между неорганическими веществами намного больше, чем между органическими. Попробуйте, соблюдая осторожность, смешать раствор гидроксида натрия (едкого натра) с соляной кислотой. Реакция в этом случае протекает мгновенно и бурно с выделением теплоты. Это — обычная реакция нейтрализации:



Почему же такая высокая скорость? Это объясняется тем, что щелочь и кислота находятся в виде ионов, реакционная способность которых очень велика. Органические же вещества, как мы знаем, ионов практически не образуют. Поэтому реакции между ними протекают медленно. Более того, часто для полного завершения органической реакции приходится ждать несколько часов, а то и суток. Иногда химики применяют особые вещества — *катализаторы*, которые ускоряют реакцию. Очень часто реакционную смесь приходится нагревать или проводить реакцию даже под давлением.

Итак, органические вещества имеют свои особенности. Но это не означает, что между органическими и неорганическими веществами нужно возвести высокую стену. Те и другие могут быть получены одним и тем же химиком в одной и той же лаборатории. Конечно, в органической химии есть свои особенности, свои «тайны», как и в любой другой науке. Да, она не похожа на неорганическую химию, но от этого не стала

труднее для изучения. Более того, органическая химия имеет более стройную систему, чем химия неорганическая. В течение почти двух веков химики-органики умудрились так расположить все сведения об органической химии, что эта наука стала необычайно стройной и логически завершенной. Этому способствует и то, что в органических соединениях практически все элементы, входящие в их состав, имеют постоянную валентность.

1.5. «...Она представляется мне дремучим лесом...»

К началу второй половины XIX в. химики были знакомы со многими органическими соединениями. Правда, это были вещества главным образом природного происхождения. Химики их выделяли из растительных или животных организмов, из каменноугольной смолы, нефти и т. д. Они смело брались за установление состава этих соединений, за изучение их свойств. Для этого приходилось проводить много химических реакций, в которых органические вещества взаимодействовали с другими органическими веществами или, чаще, — с неорганическими. В результате было открыто много реакций, обнаружено немало закономерностей.

Это было время активных поисков и бесконечных экспериментов с органическими веществами.

Однако было и другое. Несмотря на то что еще не затих шум в химических кругах по поводу синтеза Ф. Вёлера, и еще свежи были в памяти случаи получения некоторых органических веществ из неорганических, и даже «жизненная сила» уже не казалась неприступной стеной, но, как это ни парадоксально, эти достижения органической химии представлялись многим как явление случайное и необычное. В работе химиков еще чувствовалась какая-то неуверенность, робость. К сожалению, это подкреплялось еще и тем, что редкие успехи химиков чередовались со многими неудачами и разочарованиями.

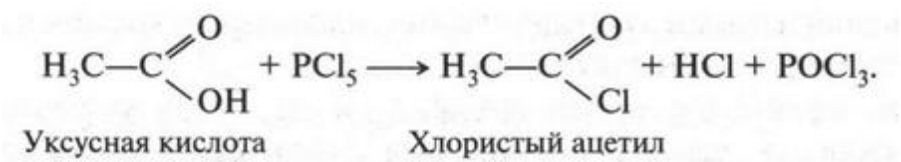
Конечно, для этого были веские причины. Но главной причиной было то, что отсутствовала точка опоры, от которой бы могли отталкиваться химики в своей работе. Такой опорой должна быть *теория органической химии.* К сожалению, такой теории еще не было, а без нее химики работали как бы на ощупь, в темноте, по интуиции. Конечно, существовали уже разработанные рецепты и правила работы со многими органическими веществами. Следуя им, иногда удавалось получить новый органический продукт, но какое он имеет строение и что это за вещество — химики не знали. И конечно же они не могли заранее планировать получение задуманного вещества. Не могли они и осуществить переход одного органического соединения в другое. Одним словом, это было время бесконечных проб и ошибок. О положении, в котором пребывали химики того времени, хорошо сказал Ф. Вёлер спустя десять лет после своего знаменитого синтеза. В письме к Й.

Берцелиусу он с огорчением писал: «Органическая химия может в настоящее время кого угодно свести с ума... она представляется мне дремучим лесом, полным чудесных вещей; огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть». Письмо датировано 1838 годом.

Но химики продолжали работать в своих лабораториях — больших и маленьких, светлых и погруженных в полуподвальный полумрак, теплых и сырых, продуваемых сквозняками, пропитанных едкими запахами всевозможных веществ.

И это время не прошло для них даром. Постоянно шло накопление опыта, экспериментального материала, который нуждался в осмысливании и систематизации. Эта трудоемкая работа приближала время, когда должна была родиться теория, которая могла бы не только помочь химикам объяснить строение органических соединений, но и позволила бы целенаправленно вести их синтез. Но, к сожалению, такой теории не было. Существовавшая теория «жизненной силы» не смогла взять на себя роль спасительницы. Да и она просуществовала недолго, хотя ее отголоски еще длительное время были слышны в химических лабораториях мира.

В это время некоторые химики стали замечать интересную особенность: группы из нескольких атомов (двух или более), оказывается, могут переходить без изменения из одной молекулы в другую. Такие группы получили название *радикалов* (от лат. *radical* — корень). Например, при получении из уксусной кислоты хлористого ацетила группа CH_3CO (радикал ацетил) переходит неизмененной в новое вещество — хлористый ацетил:



Й. Берцелиус, следивший внимательно за всем, что происходит в органической химии, сразу же обратил на это внимание. Он решил, что химики стоят на пороге открытия тайны строения органических веществ. Для этого, как надеялся ученый, необходимо лишь установить строение радикалов, а потом из них построить органические молекулы. Вот эта мысль и легла в основу *«теории радикалов»*. В 1843 г. Й. Берцелиус даже сказал: «Органическая химия — это химия сложных радикалов». Ученый полагал, что все радикалы, входящие в молекулу, представляют собой противоположно заряженные частицы. Если это так, то

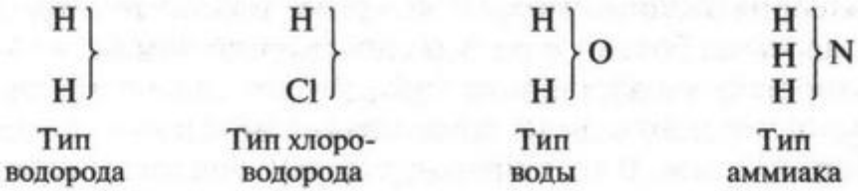
силы, удерживающие атомы в органической молекуле (как и в неорганической), должны иметь одну природу — электрическую. Однако, как оказалось, это было верным только для неорганических веществ. Что же касается органических соединений, то многочисленные опыты уже в то время показали, что их растворы в большинстве своем не проводят электрический ток. Кроме того, согласно «теории радикалов» радикалы должны быть такими же прочными, как и атомы в неорганических веществах. Ведь Й. Берцелиус считал, что эти радикалы состоят только из атомов углерода и водорода (причем углерод якобы заряжен отрицательно, а водород — положительно). Но если это так, то любое замещение положительно заряженного водорода на отрицательно заряженный атом должно обязательно привести к резкому изменению свойств вещества. Но вскоре выяснилось, что такое утверждение ошибочно. Когда французский химик Огюст Лоран (1807-1853) заместил несколько атомов водорода в молекуле этилового спирта на атомы хлора, то оказалось, что такое замещение не вызвало значительного изменения свойств спирта. Это, конечно, противоречило этой теории. Ведь хлор считался отрицательно заряженным элементом, а водород — положительно заряженным. Но углерод, который считали элементом отрицательным, не мог соединиться с отрицательным хлором. При этом два атома, заряженные отрицательно, должны не соединяться, а отталкиваться! Через три года Ж. Дюма провел такую же реакцию замещения, но уже с уксусной кислотой{Впервые хлоруксусные кислоты получил Ловиц Товий Егорович (Иоганн Тобиас) в 1793 г.}. Прохлорировав ее, он получил хлоруксусную кислоту, которая, как оказалось, практически не отличалась от уксусной кислоты, но была более сильной.

Все эти факты противоречили «теории радикалов». Да и большинство химиков уже охладели к этой теории.

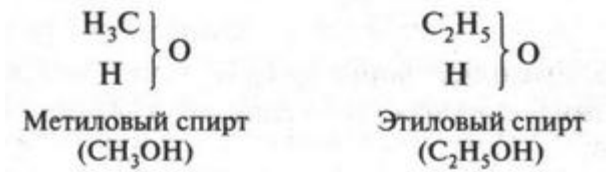
Итак, вывод Й. Берцелиуса о том, что органические радикалы могут служить своеобразными «кирпичиками», из которых построены органические вещества, оказался несостоятельным.

Прошло не так уж много времени, и на смену ушедшей теории пришла новая — *теория типов.* Она была предложена и развита О. Лораном, который отстаивал свою точку зрения, несмотря на авторитет Й. Берцелиуса. В своей теории О. Лоран утверждал обратное: органическая молекула представляет единое целое, а не состоит из противоположно заряженных частиц. Сторонники этой теории представляли молекулу в виде ядра, к которому присоединены различные радикалы. Поэтому органические молекулы можно сгруппировать в отдельные типы

(«семейства»). Вначале были предложены четыре таких типа:

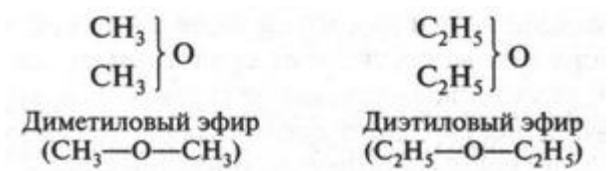


Чем привлекала эта теория? Все казалось очень простым и ясным. Например, в молекуле воды («тип воды») к центральному атому кислорода («ядру») присоединены два атома водорода. Замещая один из них на различные радикалы, можно получить целое «семейство» органических соединений. Так, при замещении одного из водородных атомов на метальный (CH_3) или этильный (C_2H_5) радикал образуются соответственно два спирта — метиловый и этиловый.

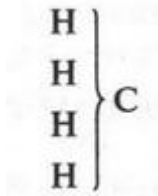


(В скобках приведено современное написание формул метилового и этилового спиртов.)

В результате такого замещения атома водорода на различные радикалы можно получить (вывести) многочисленный ряд спиртов. Но не только спиртов. Легко построить органические соединения, относящиеся, например, к классу простых эфиров:



Позже немецкий химик Фридрих Август Кекуле (1829-1896), исходя из четырехвалентности атома углерода, предложил еще один тип — «тип метана»:



Как видите, «теория типов» позволила наглядно записывать химические формулы органических соединений, которые с формальной точки зрения были близки к современной записи. Появилась, как надеялись химики, удобная классификация органических соединений. В этом отношении «теория типов» сыграла, конечно, положительную роль. Поэтому она завоевала большую популярность среди химиков.

Но полностью удовлетворить химиков эта теория также не могла. Она по-прежнему исходила из того, что органические соединения построены из радикалов. В то же время главный вопрос — вопрос о внутреннем строении молекул — обходился стороной. Даже расположение атомов в самих радикалах оставалось неясным. Правда, пока химики имели дело с более или менее простыми веществами, эта теория еще могла «работать». Но с появлением более сложных веществ началась путаница. Например, хлоруксусную кислоту пришлось отнести сразу к двум типам — к «типу воды» и «типу хлороводорода»:



Даже соединение, имеющее формулу C_2H_6 (этан), вызвало затруднение. Так, согласно «типу водорода», это вещество должно существовать в виде двух продуктов:



Сейчас известно, что формула C_2H_6 выражает собой газ — этан, у которого изомеров нет.

Все это происходило потому, что в те далекие времена химики еще долго считали формулы веществ лишь средством, позволяющим только изображать превращения веществ, но не

строение их молекул. Они даже одному и тому же веществу часто приписывали несколько формул. Например, А. Кекуле в своем учебнике по органической химии (1861) приводил для уксусной кислоты два десятка формул!

Действительно, в трудном положении оказались химики в начале второй половины XIX в.!

1.6. О химическом строении тел

И все же выход из «дремучего леса» был найден. Этим выходом оказалась новая теория в органической химии, которая позже легла в основу современных представлений об органических соединениях.

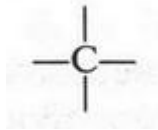
Создателем новой теории стал выдающийся русский химик, профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров. Он смело порвал с устаревшими взглядами и предложил свой путь познания строения органических соединений. В отличие от своих предшественников, А. М. Бутлеров исходил из представлений о реальном существовании атомов и молекул. Он твердо верил в возможность установления строения органических молекул.



Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886)

Конечно, теория А. М. Бутлерова не возникла на пустом месте. Мы уже знаем о первых теориях органической химии, о попытках химиков разгадать тайну органических веществ. Все, что было разумным и передовым, использовалось и развивалось А. М. Бутлеровым. Известно, что к тому времени были сделаны некоторые довольно важные предпосылки для создания единой теории. Так, благодаря исследованиям, проведенным в 1857-1858 гг. немецкими химиками А. Кекуле и Г. Кольбе, а также шотландским химиком Арчибальдом Купером (1831-1892), стало известно, что углерод имеет валентность, равную четырем, а его атомы могут соединяться друг с другом, образуя различные цепи. Уже стало привычным обозначать углеродный атом символом «С» с четырьмя черточками, под которыми понимали химические

связи:



Однако этого было мало, чтобы вплотную подойти к созданию общей теории органической химии. Многое мешало этому. Например, А. Кекуле, известный в то время химик, вовсе отрицал возможность установления порядка связи атомов в органической молекуле, а А. Купер даже химические формулы продолжал изображать по-разному...

Но уже многие чувствовали, что наступила пора объединить многие разрозненные факты в единое учение о строении органических молекул. И такой день настал...

9 сентября 1861 г. — особая дата в истории органической химии. В этот день в г. Шпейере (Германия) на Съезде немецких естествоиспытателей и врачей А. М. Бутлеров прочел свой доклад, который назывался «Нечто о химическом строении тел». Свое сообщение он начал словами: «Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию. Теория типов, принятая теперь большинством, начинает оказываться недостаточною».

Остановившись на критике теории типов за ее положение о непознаваемости строения молекул, А. М. Бутлеров переходит к изложению своей теории. Ученый сформулировал ее так: «Химическая натура (т. е. свойства) сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». Под «химическим строением» А. М. Бутлеров понимает порядок соединения атомов в молекуле. Он подчеркивает, что молекула вещества — это частица с определенной химической структурой, т. е. с определенным расположением атомов. Это расположение можно установить опытным путем, исследуя химические свойства вещества. И наоборот — если известно строение вещества, то можно предсказать его свойства. Эти свойства зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекулы, но и в какой последовательности они соединены между собой в молекуле. Далее ученый утверждает, что атомы, входящие в состав молекулы, влияют друг на друга. Такое влияние проявляется особенно заметно в том случае, если атомы связаны друг с другом непосредственно. Наконец, А. М. Бутлеров

высказывает мысль о том, что строение молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной. В конце доклада ученый дает четкое определение органической химии: *«Органическая химия — это химия соединений углерода».*

В докладе ученого сквозила необычайная уверенность в теории, которую он излагал слушателям. Эта теория уже успела «поработать» на него: ученый мог не только предсказать существование неизвестных еще пока веществ, но и успел синтезировать некоторые из них.

А. М. Бутлеров сделал интересный вывод о том, что если свободные валентности углерода не насыщены водородом, то у углеродных атомов появляется возможность связываться между собой не только одной, но и двумя, и даже тремя химическими связями. Это было позже доказано строением этилена и ацетилена:



Этилен Ацетилен

Понятие о химическом строении, высказанное А. М. Бутлеровым, позволило объяснить такое загадочное явление в органической химии, как *изомерия.*

Конечно, в своем докладе ученый сказал не все. Многое еще предстояло домыслить. Основные положения теории строения А. М. Бутлерова не были опубликованы в одной статье, книге или докладе. Они, как драгоценные зерна, были рассеяны во многих статьях, выступлениях, дискуссиях великого химика. Сегодня эти положения кажутся нам понятными и логичными, но тогда они казались одним химикам гениальными, другим — фантазией, а у третьих вызывали чувство откровенного неприятия и даже раздражения. Да и как можно было оставаться равнодушным, если идеи новой теории прямо противоречили всем предыдущим учениям? Теория А. М. Бутлерова перечеркивала выводы известных ученых-химиков, которые утверждали, что строение молекул познать нельзя.

Некоторые западные химики сознательно старались принизить и даже отрицать заслуги русского химика. Находились и такие, которые прямо обвиняли А. М. Бутлерова в попытке присвоить чужие идеи, якобы высказанные ранее другими химиками, например А. Кекуле и А. Купером. Эти химики

действительно внесли определенный вклад в развитие органической химии, однако считать их основателями общей теории строения все же нельзя. Ведь самым главным вкладом А. М. Бутлерова, отличающим его труды от работ других химиков, было ясное и последовательное положение о взаимосвязи между химическим строением и свойствами органических соединений.

Создавая теорию строения, А. М. Бутлеров уже тогда предполагал возможность и даже необходимость установления пространственного строения органических веществ. Дело в том, что теория строения в то время еще не могла объяснить некоторые факты в органической химии, например особые случаи изомерии. Это касалось, прежде всего, оптической и геометрической изомерии. Исследования причин этих видов изомерии, исходя из теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова, привели впоследствии к созданию учения о пространственном строении молекул — *стереохимии* (от греч. *стереос* — пространственный). В 1874 г. голландский химик Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852-1911) и французский химик Жак Ашиль Jle Бель (1847-1930) выдвинули идею, согласно которой четыре связи атома углерода направлены в пространстве к четырем углам тетраэдра (если представить, что сам углерод находится в его центре (см. рис. 9). В дальнейшем на основании теории пространственного расположения химиче-ских связей и теории химического строения А. М. Бутлерова была развита наука о трехмерной ориентации атомов в молекулах.

К концу 90-х гг. XIX в. бутлеровская теория стала господствующей в органической химии. Этому способствовали два обстоятельства. Во-первых, теория строения привела наконец-то все разрозненные факты в систему. Во-вторых, она смогла не только объяснить многие известные факты, например явление изомерии, но и предсказать еще неизвестные.

Теория А. М. Бутлерова и сегодня остается фундаментом органической химии. Однако она не является чем-то незыблемым. Происходит постоянное совершенствование многих положений теории, их обогащение новыми фактами. И все же основные, главные положения бутлеровской теории сохранили и будут сохранять свою силу.

1.7. Как нарисовать молекулу

Можно ли нарисовать молекулу на бумаге? Такой вопрос задавали химики еще в середине XIX в. Они пытались это сделать, но такие попытки, конечно, были безуспешными.

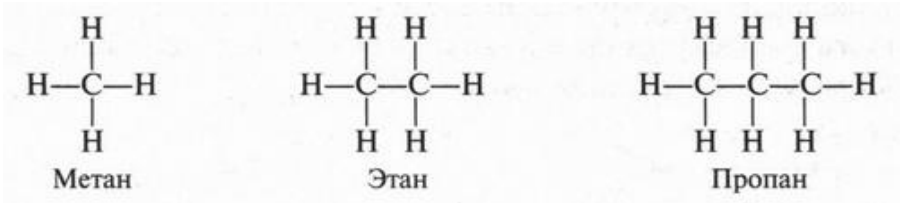
Теперь нам понятны причины этих неудач. Для того чтобы изобразить молекулу на листке бумаги, необходимо было знать строение органических веществ.

Для решения этой проблемы много сделали химики, развивая учение о валентности химических элементов. Напомним, что валентность химического элемента — это свойство его атомов присоединять определенное число атомов других элементов. Поскольку углерод является основой всех органических соединений, то установление его четырехвалентности было важным моментом для объяснения строения этих веществ. Как известно, идеи о четырехвалентности атома углерода высказал А. Купер еще в 1858 г. При этом он считал, что углеродные атомы могут соединяться друг с другом (правда, эта мысль была уже не новой; ее высказал Фридрих Рохледер еще в 1852 г.). Однако этого было, конечно, недостаточно. Для построения даже простейшей (эмпирической) формулы химического вещества необходимо было знать его качественный и количественный состав. Известно, что многие органические соединения состоят из углерода, водорода и кислорода. Определив содержание этих элементов, уже можно было установить эмпирическую формулу соединения. Правда, в отличие от веществ неорганических, с органическими соединениями дело обстояло сложнее, так как последние отличались большим содержанием атомов в молекуле. Например, долго велись дискуссии по поводу эмпирической формулы уксусной кислоты, которая оказалась не такой уж и сложной ($C_2H_4O_2$). Но как бы там ни было, к тому времени удалось установить формулы для 2-3 десятков органических соединений, в том числе и для некоторых простых сахаров.

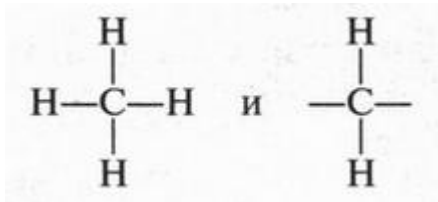
Однако эмпирические формулы, показывающие, какие элементы и в каком количестве входят в состав органического вещества, мало говорят о его строении. Для этого нужны другие формулы — формулы строения. Такие формулы называют *структурными формулами.*

Согласно представлениям А. Кекуле, А. Купера и А. М. Бутлерова, углеродные атомы могут соединяться друг с другом с помощью одной или нескольких из четырех своих валентных связей, образуя длинные углеродные цепи — прямые или разветвленные. Поскольку у каждого атома углерода имеются

четыре валентные связи, а у каждого атома водорода — только одна такая связь, можно изобразить три формулы простейших предельных углеводородов — метана CH_4, этана C_2H_6 и пропана C_3H_8 следующим образом:



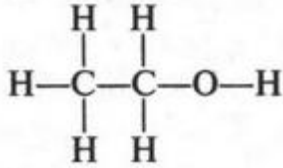
В молекуле метана атомы водорода связаны с атомом углерода, а не друг с другом. Это и понятно. Если допустить, что водородные атомы соединены не с углеродным атомом, а между собой, то тогда они, исчерпав на это по единственной валентности, не смогли бы соединиться с атомом углерода. В результате образовались бы две молекулы водорода, а не молекула метана. Рассмотрим молекулу этана. В этой молекуле два атома углерода связаны между собой, а каждый из них — с тремя водородными атомами. Возможно ли другое соединение атомов? Нет. В противном случае мы должны допустить существование таких структур:



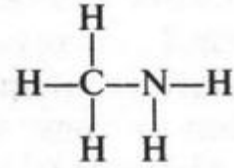
Такие структуры соответствуют молекуле метана и частице, у которой атом углерода имеет две свободные валентности, но такая частица будет очень неустойчивой. Значит, существует другая возможность соединения атомов в молекуле этана: два углеродных атома соединены между собой, а с ними атомы водорода. Такой же порядок соединения атомов мы видим в молекуле пропана и в других углеводородах.

Увеличивая число атомов углерода, можно продолжить вывод формул следующих за пропаном углеводородов — бутана (C_4H_{10}), пентана (C_5H_{12}), гексана (C_6H_{14}) и т. д.

Если добавить к углеводородной цепи атом кислорода (имеющего две валентные связи) или атом азота (с тремя валентными связями), то можно написать структурные формулы молекул этилового спирта (C_2H_5OH) и метиламина (CH_3NH_2):



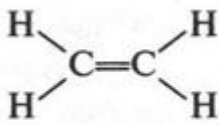
Этиловый спирт



Метиламин

Структурные формулы, как вы видите, наглядно показывают последовательность соединения между собой атомов в молекуле. Такое соединение происходит с учетом валентности и химических свойств атомов.

Если же в молекулах органических соединений содержатся двойные или тройные связи, то их изображают так:

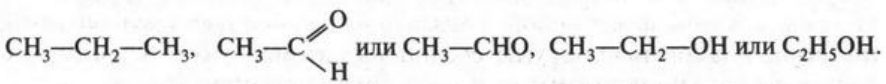


Этилен



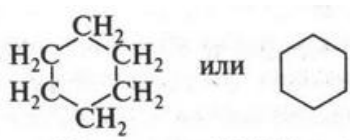
Ацетилен

Как видите, простая (одинарная) связь изображается одной черточкой, двойная — двумя, а тройная — тремя. Число черточек у элемента соответствует его валентности. Обычно структурные формулы записывают в более сокращенном виде, например:

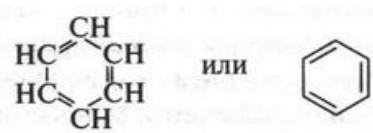


Пропан Уксусный альдегид Этиловый спирт

Если же изображают циклические соединения, то в их формулах символы атомов углерода и водорода можно не обозначать, но их присутствие обязательно подразумевается:



Циклогексан (C_6H_{12})



Бензол (C_6H_6)

Полезность структурных формул была настолько очевидной, что многие химики приняли их сразу. Они стали отказываться от изображения органических молекул в виде нагромождений из

радикалов. Сам А. М. Бутлеров широко использовал структурные формулы в своей работе. Более того, начиная с 60-х гг. XIX в. он убедительно показывал, как с помощью структурных формул можно наглядно объяснить причины существования изомеров.

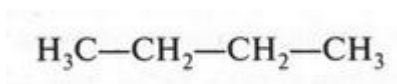
В то же время нельзя забывать и о том, что любая, даже очень удачная структурная формула — всего лишь абстрактный образ молекулы. Она не является точным отображением реальной структуры и конечно же не может выразить полностью свойства органической молекулы. Формула лишь показывает расположение атомов в молекуле. Это означает, что нельзя отождествлять символ молекулы — формулу — с ее реальной «фотографией».

1.8. Изомер означает «равный»

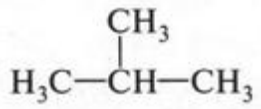
В органической химии существует очень интересное явление — *изомерия*. Это явление известно химикам давно. Так, в 1822 г. Ф. Вёлер открыл циановую кислоту и установил ее эмпирическую формулу (CHNO). Через год другой химик — Ю. Либих, изучая гремучую кислоту, был крайне удивлен, когда обнаружил, что она имеет тот же состав, что и циановая кислота. Однако эти вещества резко отличались по свойствам. Итак, одинаковый состав, но разные свойства. Было чему удивляться! Й. Берцелиус, узнав об этом факте, не сразу поверил ему. Но уже в 1830 г. сам столкнулся с таким же явлением. Он обнаружил, что две органические кислоты — виноградная и винная — хотя и обладают разными свойствами, но имеют одну и ту же эмпирическую формулу — $C_4H_6O_6$. Поскольку содержание элементов в этих соединениях было одинаковым, Й. Берцелиус назвал такие вещества *изомерами*, а само явление — *изомерией*. Это греческое слово в переводе обозначает «равные части». Таким образом, циановая и гремучая кислоты — изомеры. Изомерами являются виноградная и винная кислоты.

Число открытых изомеров быстро росло, и это явление нуждалось в объяснении. На правильном пути к ответу на этот вопрос были Й. Берцелиус, а затем и Ж. Дюма. Они рассуждали так: если две молекулы построены из одинакового числа одних и тех же атомов, но обладают различными свойствами, то причина тут одна — различное распределение атомов в молекуле. Но как понимать и чем объяснить это различное распределение? На этот главный вопрос они ответить не могли.

Потребовалось почти три десятилетия, чтобы явление изомерии получило научное объяснение. Это сделал А. М. Бутлеров в своей теории строения органических соединений. Это было ярким примером удивительного предвидения. Например, до 1861 г. было известно лишь одно вещество состава C_4H_{10} — бутан. Его формулу изображают в виде прямой цепочки.



Однако ученый высказал предположение о том, что должно существовать еще одно соединение с такой же эмпирической формулой, но с другой последовательностью соединения углеродных атомов в молекуле.



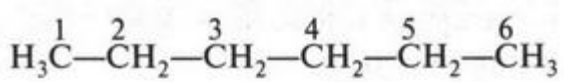
Изобутан

Такое вещество А. М. Бутлеров назвал изобутаном (приставка «изо» обозначает разветвление). Ученый не только предложил метод получения этого вещества, но и получил его. Это было первым убедительным доказательством справедливости теории А. М. Бутлерова.

Итак, если в молекуле четыре атома углерода, то они могут образовать только два вида (изомера) молекул — *н*-бутан и изобутан (*н* — означает «нормальный», т. е. неразветвленный). Если же количество углеродных атомов увеличить, то возрастет и число их возможных расположений, т. е. число изомеров.

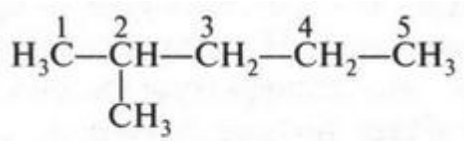
Рассмотрим изомерию углеводорода с шестью углеродными атомами — C_6H_{14}. Сколько же у него изомеров?

Вначале изобразим строение молекулы самого простого соединения — *н*-гексана. Его формула будет такой.



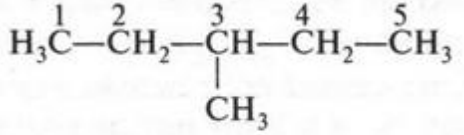
н-Гексан

В этой молекуле атомы углерода связаны друг с другом без разветвления. Теперь «разорвем» связь между первым и вторым углеродными атомами, а отделившуюся метальную группу (CH_3) «присоединим» к третьему углеродному атому. В результате получится такая формула.



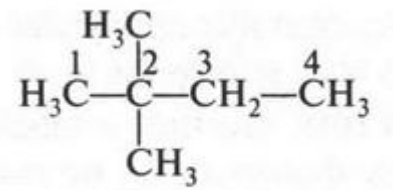
2-Метилпентан

Это — второй изомер. Он имеет ответвление при втором углеродном атоме. Если это ответвление «перенести» на третий углеродный атом, то получим третий изомер.



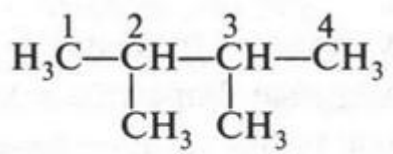
3-Метилпентан

А теперь поступим так: в третьем изомере «разорвем» связь между первым и вторым углеродными атомами, а образовавшуюся метильную группу «присоединим» к третьему углеродному атому. Это — четвертый изомер, у которого главная цепь стала еще короче.



2, 2-Диметилбутан

В этом изомере со вторым углеродным атомом связаны три метильные группы. Если же метальную группу «присоединим» не ко второму углеродному атому (как мы поступили, образуя четвертый изомер), а к третьему, то получим пятый изомер.



2, 3-Диметилбутан

Итак, углеводород состава C_6H_{14} имеет пять изомеров: один — нормальный (т. е. неразветвленный) и четыре — разветвленные. Других изомеров у этого углеводорода нет.

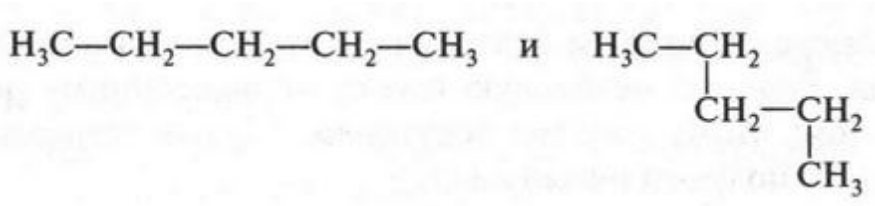
Отличаются ли эти изомеры по химическим и физическим свойствам? По химическим — практически нет, а по физическим — отличаются. Так, бутан кипит при — 0,5 °С, а изобутан — при — 11,4 °С. Точки кипения изомеров углеводорода C_6H_{14} равны соответственно: 68, 60,3, 63,3, 49,7 и 58 °С. Интересно, что температуры кипения изомеров разветвленного строения имеют более низкие значения, чем нормального строения. Все это является доказательством того, что строение молекулы

определяет свойства вещества. Это является одним из основных положений теории А. М. Бутлерова.

Число изомеров очень быстро растет с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. Например, у углеводорода $C_{10}H_{22}$ изомеров 75, а у $C_{20}H_{42}$ число возможных изомеров достигает 366 319, у $C_{30}H_{62}$ их уже 4 111 846 763, а для соединения $C_{40}H_{82}$ изомеров более 60 триллионов!

Химики, конечно, не ставят себе целью получить все эти изомеры. Это просто невозможно, да и в этом нет необходимости. Подавляющее большинство изомеров, особенно с большим числом углеродных атомов, имеют лишь теоретический интерес. Поэтому многие из них существуют пока только на бумаге. Однако некоторые изомеры все же получены. Так, вначале были синтезированы все изомеры пентана (C_5H_{12}). Синтез всех изомерных гептанов (C_7H_{16}) был завершен позже — в 1929 г., изомерных октанов (C_8H_{18}) — к 1933 г., а изомерных нонанов (C_9H_{20}) — только к 1946 г. Что же касается высших углеводородов, то для них были получены только по несколько изомеров.

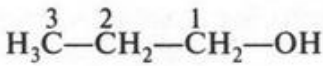
Необходимо сказать о том, что при выводе изомерных формул нельзя принимать искривление формулы за появление нового изомера. Например, формулы



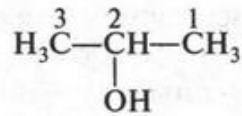
выражают одно и то же вещество — пентан.

Кстати, выводить изомерные формулы на бумаге легко, а вот получать изомерные вещества в лаборатории — совсем другое дело! Это очень трудная работа.

Итак, мы познакомились с самым простым видом изомерии — *структурной изомерией,* или *изомерией углеродной цепи.* В этом случае, как мы видим, изомеры отличаются друг от друга только строением цепи, состоящей из углеродных атомов. Однако в органической химии су-шествуют и другие, более сложные виды изомерии. Посмотрите на формулы этих соединений:



Пропанол-1

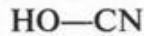


Пропанол-2

Эти формулы выражают строение двух изомерных спиртов. В первом из них (пропанол-1) гидроксильная группа (—OH) связана с первым углеродным атомом, во втором (пропанол-2) — со вторым. Такой вид изомерии называется *изомерией положения.* Помните, мы говорили о двух изомерных кислотах — гремучей и циановой? А теперь посмотрите на их структурные формулы.



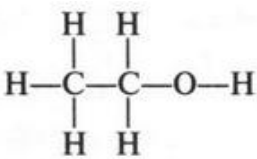
Гремучая кислота



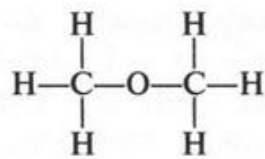
Циановая кислота

В гремучей кислоте гидроксильная группа связана с атомом азота, а в циановой кислоте — с атомом углерода. Это тоже изомерия положения. Однако и гремучая кислота, и циановая кислота имеют одну и ту же эмпирическую формулу (CHNO), несмотря на то что они различаются по химическим свойствам.

А вот еще пример изомерии положения. Известно, что у этилового спирта и диметилового эфира одна и та же эмпирическая формула — C_2H_6O. Однако структурные формулы этих соединений совершенно разные.



Этиловый спирт

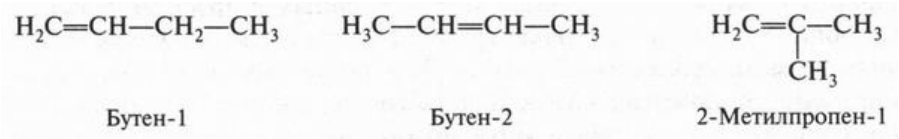


Диметиловый эфир

Действительно, в формуле этилового спирта один из шести атомов водорода присоединен к кислородному атому, а в формуле диметилового эфира все шесть водородных атомов связаны с атомами углерода. Да и атом кислорода в одном случае связан с одним углеродным атомом, во втором — находится между двумя углеродными атомами. Поэтому неудивительно, что в различном расположении атомов кроется проявление разных свойств этих соединений. Так, оказалось, что атом кислорода удерживает водородный атом слабее, чем углеродный атом. Поэтому металлический натрий, добавленный к этиловому

спирту, легко замещает водород, связанный с атомом кислорода. В то же время натрий, добавленный к диметиловому эфиру, водород не вытесняет. Вот вам еще пример подтверждения теории А. М. Бутлерова: строение молекулы определяет свойства вещества.

Интересный случай изомерии положения у непредельных соединений с двойной связью (алкенов). Например, для соединения C_4H_8 (бутен) возможны три изомера.



Первые два изомера (с неразветвленной углеродной цепью) отличаются между собой положением двойной связи в цепи, а третий — характером цепи (разветвлением). Таким образом, для алкенов возможны два типа изомерии: изомерия, связанная с положением двойной связи в цепи, и изомерия углеродной цепи (как у алканов). Однако для алкенов возможен еще один вид изомерии — *геометрическая* (*цис-, транс-)* изомерия. Однако этот вид изомерии мы рассмотрим позже, когда подробно рассмотрим строение двойной связи.

Глава 2
Углеродный атом — он самый главный



2.1. В глубь углеродного атома

Атом углерода, как мы уже знаем, — основа всех органических соединений. Он является особым, уникальным элементом в природе.

Как устроен этот атом, какими свойствами он обладает?

Чтобы ответить на этот вопрос, давайте еще раз вспомним о строении атома — этой наименьшей частице химического элемента.

Атом, являясь носителем свойств элемента, как известно, состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома, и отрицательно заряженных частиц — электронов, окружающих ядро. В состав ядра входят положительно заряженные частицы — *протоны* и нейтральные частицы — *нейтроны.* Суммарное число этих частиц равно массовому числу атома (ядра). Поэтому, хотя ядро очень мало (одна стотысячная диаметра атома), оно ответственно за всю «тяжесть» атома. Электронов в атоме столько, сколько протонов в ядре. Поэтому атом — нейтральная частица.

Теперь рассмотрим атом углерода. Заряд его ядра равен +6. Это означает, что у атома углерода должно быть 6 электронов, которые располагаются на двух электронных оболочках (слоях). На ближней к ядру оболочке (*K*-оболочка) находятся два электрона, а на наружной оболочке (*L*-оболочка) — четыре (рис. 3). Два электрона на *K*-оболочке не принимают участия в химических реакциях, так как прочно связаны со «своим» ядром. Электроны, которые расположены на *L*-оболочке, очень активны и от них зависит химическое поведение атома углерода. Но таких «активных» электронов у атома углерода всего четыре, т. е. его наружная электронная оболочка заполнена лишь наполовину (по сравнению с внешними электронными оболочками инертных газов). В этом и состоит одна из особенностей атома углерода. Может ли этот атом образовать устойчивую электронную оболочку из восьми (или двух) электронов? Казалось бы, все очень просто: он должен отдать или принять четыре электрона. Однако это сделать очень непросто.

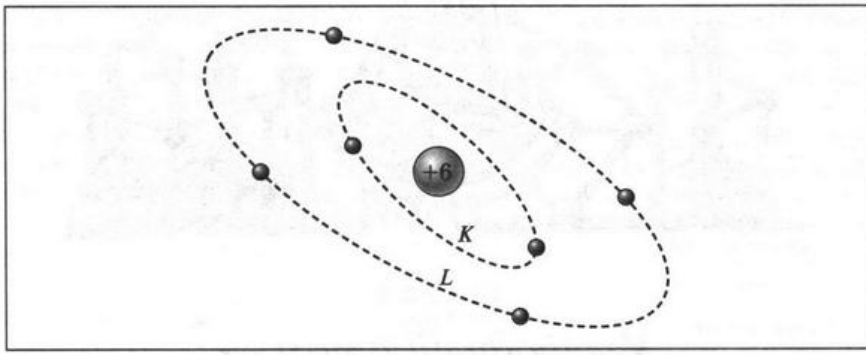
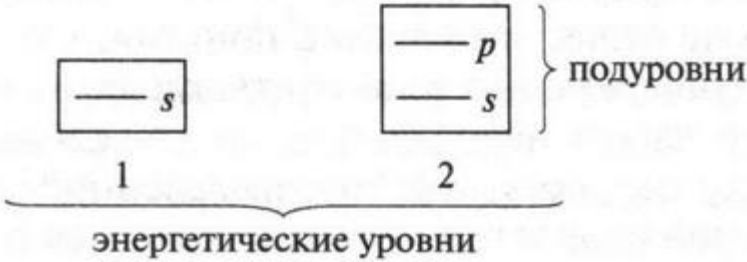


Рис. 3. Энергетические уровни (*K* и *L*) атома углерода

Допустим, что атом углерода отдал один электрон. В этом случае шесть положительных зарядов ядра начнут преобладать над оставшимися пятью электронами (ведь атом должен оставаться электронейтральным!). Отдать второй электрон еще труднее. Говорить же об отрыве большого числа электронов от ядра вообще не приходится. Слишком сильным будет притяжение оставшихся электронов к ядру. А могут ли электроны, наоборот, присоединяться к ядру? Нет, не могут. Дело в том, что чем больше электронов будет находиться на внешней оболочке, тем большим будет избыточный отрицательный заряд. А поскольку одноименные заряды отталкиваются, то присоединение новых электронов (до полного октета, т. е. восьми) будет все больше и больше затруднено. Вот почему атом углерода только в исключительных случаях образует ионы.

Электроны разных оболочек различаются энергиями. Поэтому электронные оболочки называют еще *энергетическими уровнями.* Их обозначают или большими латинскими буквами (*K, L, M, N* и т. д.), или арабскими цифрами (1, 2, 3, 4 и т. д.). Чем дальше от ядра находятся энергетические уровни, тем большей энергией обладают их электроны. При этом энергия электронов одного и того же энергетического уровня *примерно* одинакова. Почему примерно, а не одинакова? Потому что электроны одного энергетического уровня образуют еще и *энергетические подуровни.* На одном подуровне размещены электроны с одинаковой энергией, а на разных — с несколько отличающейся. Сколько же подуровней содержится на каждом уровне? Это легко запомнить: число подуровней равно номеру энергетического уровня. Например, первый энергетический уровень содержит один подуровень, второй — два, третий — три и т. д. Поскольку речь идет об атоме углерода, то его первый энергетический уровень приравнивается к одному подуровню, а второй состоит из двух подуровней. Это можно изобразить в виде такой схемы:



Разные энергетические уровни условно обозначают разными по величине квадратами (меньше энергии — меньше квадрат, больше энергии — больше квадрат). Внутри квадратов в виде черточек расположены подуровни, которые обозначены латинскими буквами — *s, p.* Черточки расположены одна выше другой. Чем выше черточка, тем большей энергией обладают электроны, «населяющие» данный подуровень.

Нам остается выяснить, какие электроны и сколько их размещается на энергетических подуровнях атома углерода. Но вначале поговорим о самой загадочной частице — электроне.

2.2. «Жилище» для электронов — орбиталь

Электрон нельзя сравнить ни с чем, что окружает нас в этом мире. Сколько бы ни было электронов в атоме, ни один из них не повторяет по свойствам другой. Каждый электрон индивидуален. Но у них есть и сходные свойства. Главное из них — все электроны находятся в постоянном движении. Если бы электрон был неподвижен, он тотчас бы упал на ядро, так как противоположные заряды, которые несут электрон и ядро, взаимно притягиваются. Однако электроны не вращаются вокруг ядра, как Земля вокруг Солнца, поэтому плоских электронных орбит в атоме не существует. Движение в атоме очень сложное и подчиняется особым законам (законам квантовой механики). Но самое удивительное то, что электрон совмещает в себе, казалось бы, несовместимое. С одной стороны, электрон обладает свойствами частицы (с массой $9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг), а с другой — свойствами волны (с длиной около 10^{-10} м). Так, попадая на пластинку с фотослоем, электрон вызывает почернение в одном определенном месте ее поверхности (в одном «зерне» фотослоя). Это — доказательство того, что электрон является частицей. В то же время электроны способны огибать встречающиеся на пути преграды и препятствия. Но это же свойство характерно и для волн! Один ученый-физик пошутил по этому поводу: «По понедельникам, средам и пятницам электрон ведет себя как волна, а по вторникам, четвергам и субботам — как частица, в воскресенье же он отдыхает...»

Двойственная природа («частица-волна») электрона приводит к тому, что для него не существует такого понятия, как траектория его движения. Нельзя одновременно установить, где находится электрон в данный момент и в каком направлении он движется. Другими словами, электрон «мечется» не по какой-то определенной траектории, а, «прыгая» с колоссальной скоростью, может находиться в любой части околоядерного пространства — то ближе, то дальше от ядра. В этом случае можно говорить только о возможности (вероятности) пребывания электрона в том или другом положении относительно ядра атома. Электрон как бы «размазан» в этом пространстве, и все его траектории движения сливаются в сплошное облако (рис. 4). При этом плотность такого облака убывает с увеличением расстояния от ядра. Если изобразить вероятность нахождения электрона в какой-то момент на определенном расстоянии от ядра в виде точек, то получим такую картину: где-то таких точек будет мало и там электрон будет довольно редко, а где-то этих точек будет

очень много и электрон там находится чаще. Такое околоядерное пространство, в котором электрон находится большее время, называется *электронным облаком* или *электронной орбиталью.*

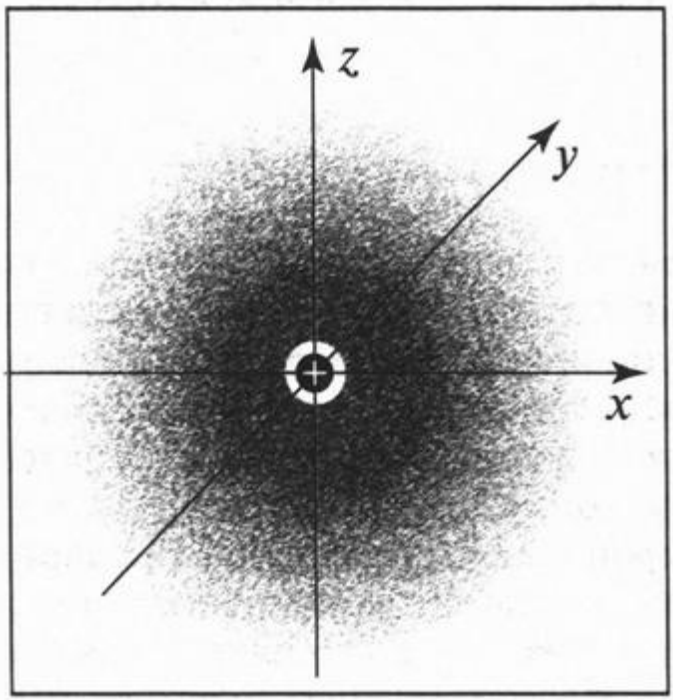
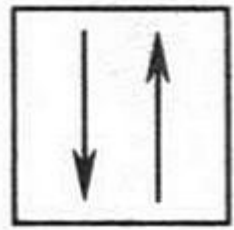


Рис. 4. Уменьшение электронной плотности в атоме с увеличением расстояния от ядра

Таким образом, об электроне, который движется в данной области пространства, принято говорить, что он «находится на этой орбитали». При этом понятия «орбиталь» и «орбита» нельзя путать. Это — разные понятия.

Орбитали различаются формами, объемом и пространственным расположением. Установлено, что на одной орбитали может находиться не более двух электронов. Эти электроны, кроме движения вблизи ядра, еще вращаются вокруг собственной оси. Такое вращение называется *спином* (от англ. *spindle* — веретено). При этом один электрон вращается в одну сторону, а второй — в другую. Такие спины называются *противоположными.* Их изображают в виде двух противоположно направленных стрелок, размещенных в квадрате (квадрат — условное обозначение орбитали):



Электроны с противоположными спинами называют *спаренными* или *неподеленной электронной парой.*

Если атом углерода не образует связей с другими атомами, то его называют «невозбужденным». В таком атоме электроны располагаются следующим образом: на первом энергетическом уровне (*K*), который является в то же время 1*s*-подуровнем, находятся два электрона ($1s^2$). На втором уровне (*L*), состоящем из двух подуровней — нижнего (2*s*) и более высокого (2*p*), располагаются соответственно два ($2s^2$) и два ($2p^2$) электрона (всего четыре). Электроны, находящиеся на 1*s*- или 2*s*-подуровнях, называются *s-электронами*, а на 2*p*-подуровнях — *p-электронами.*

Орбитали, образованные s-электронами, имеют форму шара (рис. 5), а орбитали 2*p*-электронов можно изобразить в виде объемной «восьмерки» или «гантели» (рис. 6).

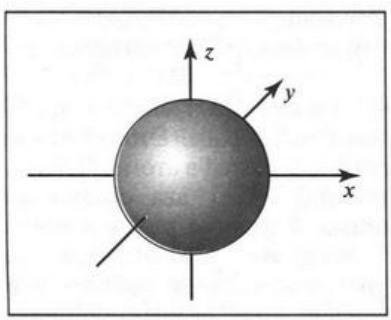


Рис. 5. Форма орбитали *s*-электрона

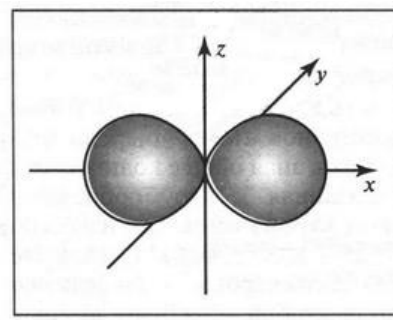


Рис. 6. Форма орбитали 2*p*-электрона

Если орбиталь сферической формы имеет только одно расположение относительно осей координат, то гантелеобразные 2*p*-орбитали располагаются взаимно перпендикулярно друг к другу по осям *x, y, z.* Это и понятно: в этом случае наблюдается наименьшее отталкивание электронов друг от друга. Чтобы как-то отличать 2*p*-орбитали, их обозначают соответственно $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (рис. 7). Таким образом, каждая орбиталь в атоме имеет определенную форму и особое расположение в пространстве.

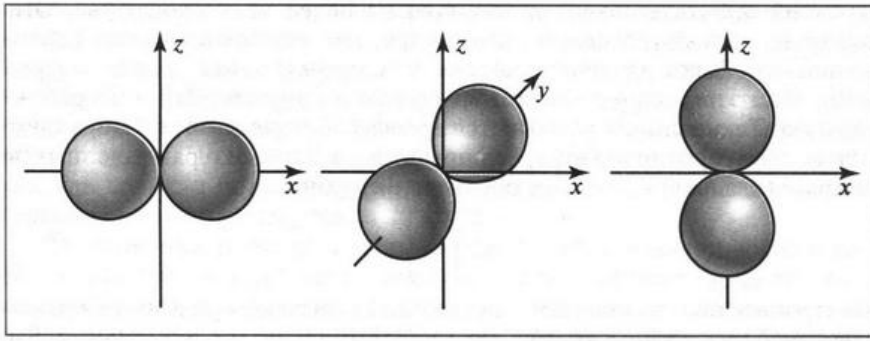


Рис. 7. Схема трех 2*p*-орбиталей ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), направленных по трем взаимно перпендикулярным осям координат (*x*, *y*, *z*)

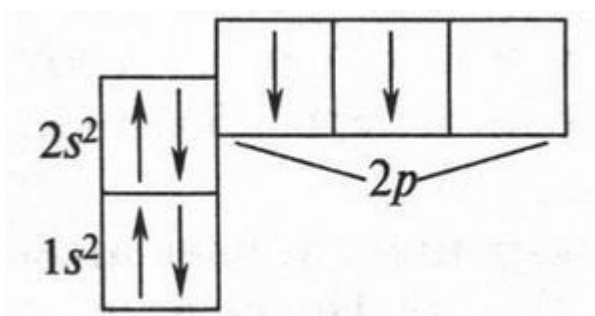
Находясь на разных уровнях и подуровнях, электроны обладают различной энергией. Так, 1*s*-электроны имеют меньшую энергию, чем 2*s*-электроны, а эти, в свою очередь, менее богаты энергией, чем 2*p*-электроны.

2.3. Гибрид из орбиталей

Итак, электронные орбитали различаются между собой размерами и формами, а также различным расположением в пространстве. Такие орбитали обозначают символами: 1*s*, 2*s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Первая цифра приблизительно определяет энергию электрона, следующая за ней буква — форму орбитали, а буква, расположенная снизу, показывает ориентацию орбиталей.

Теперь мы подошли к очень важной работе: распределим шесть электронов атома углерода по его атомным орбиталям. Это нетрудно сделать, зная общее количество электронов и орбиталей в атоме. Первая, ближайшая к ядру орбиталь (l*s*-подуровень) имеет два спаренных 1*s*-электрона (они, как известно, не принимают участия в образовании химических связей). Остальные четыре электрона располагаются так: два 2*s*-электрона — на нижнем 2*s*-подуровне (на одной орбитали) и 2*p*-электрона — на более высоком 2*p*-подуровне, но на разных орбиталях (по одному электрону на каждой). В результате такого распределения образуется следующая электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^1_x 2p^1_y 2p^0_z$, или сокращенно $1s^2 2s^2 2p^2$.

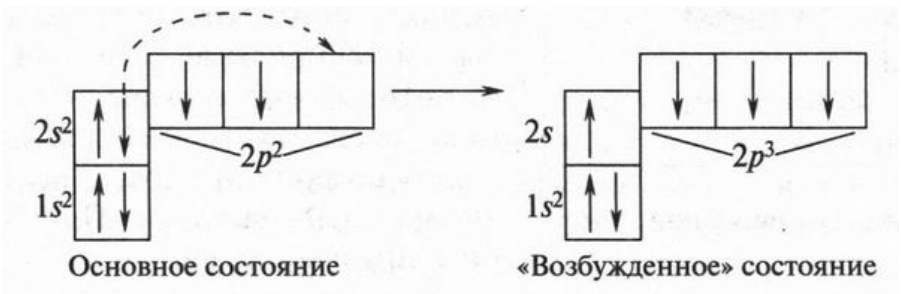
При такой записи добавляется еще одна цифра (сверху). Это показатель количества электронов на соответствующей орбитали. Запись электронной конфигурации все же нагляднее представить такой схемой:



Из этой схемы хорошо видно, что на внешнем электронном уровне два неспаренных 2*p*-электрона расположены на отдельных, «собственных» орбиталях. Энергия этих электронов одинакова, но она выше, чем у спаренных 2*s*-электронов, которые также находятся на внешнем электронном уровне. А еще из схемы видно, что одна из трех 2*p*-орбиталей «пустая» — там нет электронов. Но главное в том, что на внешнем энергетическом уровне расположены только два неспаренных 2*p*-электрона.

Именно эти, неспаренные, электроны и могут образовать химическую связь. Спаренные же электроны ($2s^2$) на это не способны! Но что же получается? Если исходить из того, что валентность любого элемента определяется числом его неспаренных электронов, то атом углерода... двухвалентный? Но это же противоречит фактам: во всех органических соединениях он четырехвалентен! Как объяснить такое противоречие?

Начнем с того, что при образовании химической связи атом углерода (как и любой другой) всегда становится «возбужденным». Это происходит потому, что реагирующие вещества при проведении химической реакции обычно нагревают или облучают светом, лучи которого обладают определенной энергией. Это делают для того, чтобы химическая реакция началась и полностью завершилась. Вот почему происходит «возбуждение» атома. При этом углеродный атом перестраивает электронную конфигурацию во втором энергетическом уровне: один из двух 2*s*-электронов переходит на свободную (третью) 2*p*-орбиталь:



После такого перехода на внешнем электронном уровне находятся уже не два, а четыре неспаренных электрона (один 2*s*- и три 2*p*-электрона). Таким образом, в «возбужденном» состоянии атом углерода имеет другую конфигурацию электронов: $1s^2 2s 2p^3$.

Конечно, для такого перехода, как уже говорили, необходимо затратить энергию, и, кстати, немалую. Но эта энергия не пропала даром. Наоборот, она окупается за счет того, что углерод становится четырехвалентным и способен теперь образовывать четыре химические связи.

Итак, на внешнем электронном уровне атома углерода четыре неспаренных электрона ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$,). Но энергия-то у них разная. У них даже формы орбиталей различаются: одна орбиталь — сферическая (не ориентирована в пространстве), а три другие — взаимно перпендикулярны друг к другу. Не приведет ли это к тому, что углеродный атом образует четыре различающиеся между собой химические связи? Нет, этого опасаться не стоит. И

вот почему.

Хорошо известно, что в симметрично построенных молекулах (метан CH_4, четыреххлористый углерод CCl_4 и др.) четыре связи углерода практически одинаковы. Это происходит потому, что для атома крайне невыгодно, если его связи образованы электронами с различной энергией. Не только математический подход, но даже здравый смысл говорит о том, что в молекуле, например, метана электроны находятся не на «чистых» 2*s*- и 2*p*-орбиталях, а на смешанных — *гибридных*. Такие орбитали симметрично расположены в пространстве и имеют одинаковую энергию. Процесс образования гибридных орбиталей химики назвали *гибридизацией*.

Для атома углерода возможны три типа гибридизации. Рассмотрим их подробнее.

Первый тип гибридизации — sp^3-*гибридизация*. Она происходит при «смешении» (комбинации) одной 2*s*-орбитали и трех 2*p*-орбиталей. В результате образуются четыре одинаковые sp^3-гибридные орбитали, каждая из которых имеет грушевидную форму (одна часть «гантели» стала вытянутой в одну сторону от ядра) (рис. 8).

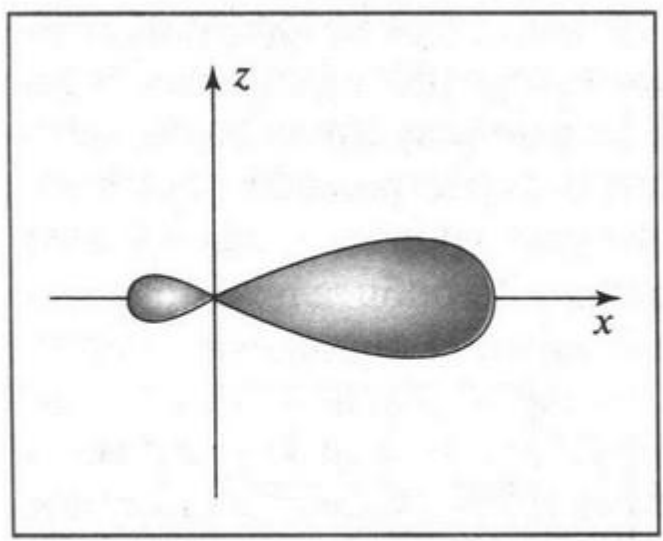


Рис. 8. Форма гибридной *sp*-орбитали

Такая форма очень выгодна. При образовании химических связей она способствует более полному перекрыванию с

орбиталями других атомов. А чем полнее такое перекрывание, тем прочнее химическая связь. В пространстве четыре sp^3-гибридные орбитали строго ориентированы друг относительно друга и образуют своими утолщенными областями геометрическую фигуру — *тетраэдр*. Поэтому углы между осями гибридных орбиталей составляют 109°28' (рис. 9). Углеродный атом с sp^3-гибридными орбиталями участвует в образовании соединений с простой связью: метана, этана, пропана и подобных им углеводородов — алканов.

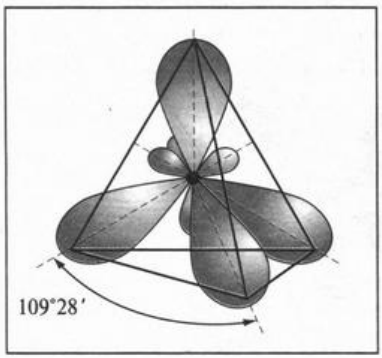


Рис. 9. Тетраэдр, образованный четырьмя sp^3-гибридными орбиталями

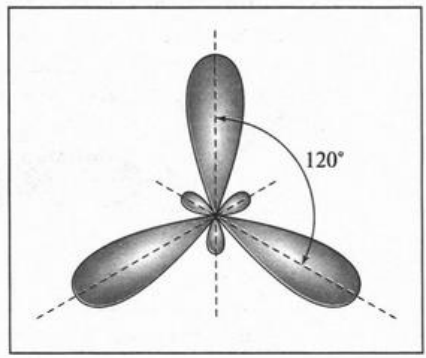


Рис. 10. Расположение трех sp^2-гибридных орбиталей в одной плоскости

Второй тип гибридизации — *sp^2-гибридизация*. При «смешении» одной 2*s*- и двух 2*p*-орбиталей образуются три одинаковые sp^2-гибридные орбитали. Они располагаются в одной плоскости под утлом 120° друг к другу (рис. 10). Третья 2*p*-орбиталь не вступает в гибридизацию и сохраняет свою обычную форму. Эта орбиталь располагается в плоскости, которая перпендикулярна плоскости трех гибридных орбиталей (рис. 11). Этот тип гибридизации характерен для углерода, который входит в состав соединений с двойной связью — алкенов (например, этилена, пропилена и др.).

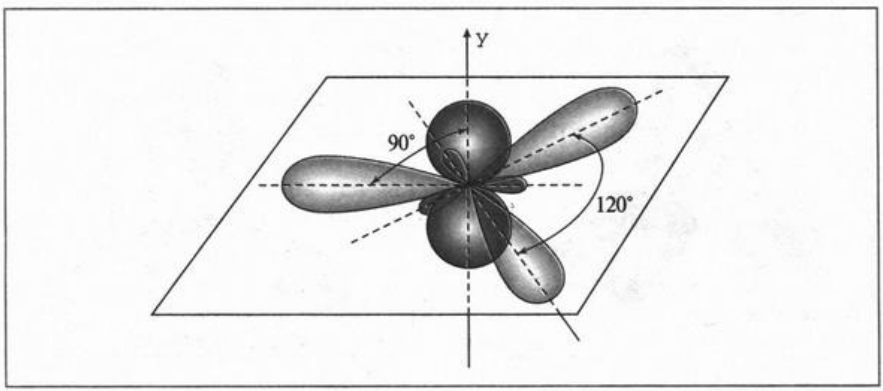


Рис. 11. Расположение негибридизованной 2*p*-орбитали среди трех sp^2-гибридных орбиталей (по оси *y*)

И наконец, *sp-гибридизация.* Она происходит при «смешении» одной 2*s*- и одной 2*p*-орбитали. В результате образуются две одинаковые *sp*-гибридные орбитали. Они расположены на одной линии под утлом 180° друг к другу (рис. 12). Две другие 2*p*-орбитали остаются негибридизованными и располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 13). Такая гибридизация характерна для углеводородов с тройной связью — алкинов (например, ацетилена).

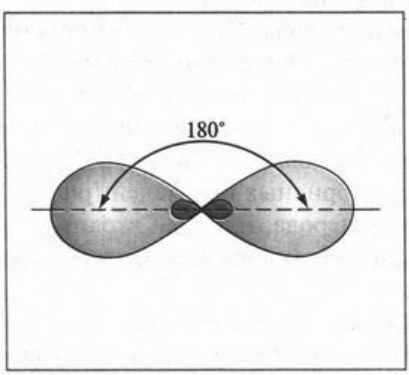


Рис. 12. Расположение двух *sp*-гибридных орбиталей на одной линии

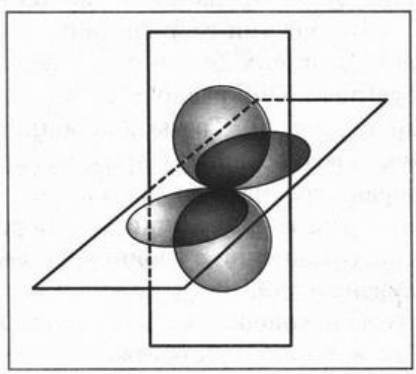


Рис. 13. Расположение двух негибридизованных орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях

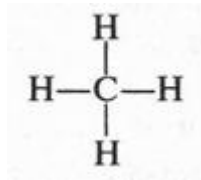
Происходит ли процесс гибридизации в действительности? Нет. Это лишь математический прием, гипотеза химиков-теоретиков, не подтвержденная экспериментально. Но теория гибридизации оказала большую услугу химикам. Она позволяет объяснить характер образующихся связей, их особенности, но главное — показать пространственное строение многих органических молекул.

Глава 3
Молекулы из двух элементов



3.1. Тетраэдр — «подарок» природы

Вот мы и узнали, как устроен атом углерода — главный элемент органического мира. Теперь перейдем к знакомству с наиболее простыми органическими веществами. Самым известным органическим соединением является метан. Вот формула его молекулы:



Метан — не только земное, но и космическое вещество: он содержится в атмосфере Сатурна и Юпитера, а в твердом состоянии его обнаружили на Уране и Нептуне. Метан по праву можно назвать «Адамом органического мира». Заменив в его молекуле один или несколько водородных атомов на другие атомы или группы атомов, можно получить многие органические соединения.

Метан — главная составная часть природного (до 98%) газа, а также попутных газов, которые выделяются при добыче нефти. В значительных количествах он присутствует в газах нефтепереработки. Обнаружить метан можно даже в любом болоте или пруду. Если палочкой пошевелить ил, то на поверхность воды поднимутся пузырьки болотного газа, который в основном состоит из метана. Он образовался из погибших растений и других веществ под воздействием особых бактерий без доступа воздуха.

Мы ежедневно встречаемся с метаном. Его используют в качестве дешевого топлива в быту и в промышленности. Метан — газ без цвета и запаха. Поэтому, пользуясь метаном, необходимо быть очень осторожным. Он образует с воздухом взрывоопасную смесь. Обычно для обнаружения утечки метана в газопроводах к нему добавляют небольшое количество сильно пахнущего вещества. Обычно с этой целью применяют газообразные тиоспирты (меркаптаны). Особенно опасен метан в шахтах («рудничный газ»). Взрывы метана в шахтах стоили жизни многим тысячам шахтеров.

Какое строение имеет молекула метана? Ответить на этот вопрос нам поможет теория гибридизации.

Как вы помните, в молекуле метана атом углерода находится

в состоянии sp^3-гибридизации. Это означает, что атом имеет четыре одинаковые sp^3-гибридные орбитали, направленные в пространстве под углом 109°28' друг к другу (рис. 14). Если представить атом углерода центром молекулы, то эти орбитали будут направлены к вершинам правильного тетраэдра. Перекрываясь с четырьмя орбиталями атомов водорода (в атоме водорода единственный электрон занимает шаровую 1*s*-орбиталь), углеродные орбитали образуют четыре одинаковые связи С—Н. Следует отметить, что перекрывание орбиталей при этом происходит по линии, соединяющей ядра атомов углерода и водорода. Такие химические связи принято называть *σ(сигма)-связями,* а электроны, образующие их, — *σ-электронами.*

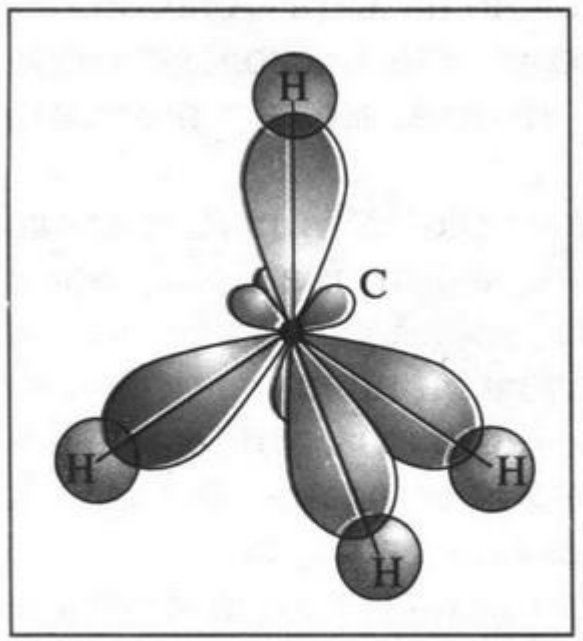


Рис. 14. Строение молекулы метана

Разве не удивительно, что одна из тайн природы состоит в том, что в качестве основного геометрического элемента для органической химии она избрала тетраэдр!

Мы уже говорили, что химики с успехом используют теорию гибридизации для предсказания пространственной формы многих органических молекул. Например, эта теория довольно точно предсказала величины углов между связями в молекуле метана, а также расположение этих связей в молекуле.

Метан — самое распространенное и доступное химикам вещество. В промышленности его получают из природного газа или нефти. Можно получить метан и в лаборатории, например взаимодействием карбида алюминия с водой:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Можно получать метан и при нагревании оксида углерода (II) с водородом в присутствии катализатора:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O.$$

Однако синтетическим путем метан обычно не получают. В этом нет необходимости, поскольку природный газ состоит практически из метана.

Метан служит прекрасным сырьем для получения многих органических соединений. Мы узнаем об этом, если познакомимся с химическими свойствами этого простого, но удивительного вещества.

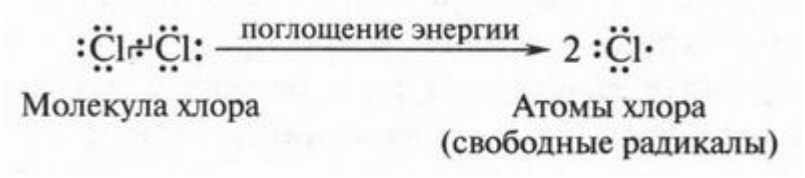
Метан относится к органическим соединениям, которые проявляют очень низкую химическую активность. Эти соединения в свое время получили название *парафины* (от лат. *parum affinis* — малоактивный). В настоящее время их называют *алканами.* Метан — самый первый и самый важный представитель класса этих веществ, которые образуют особый ряд, названный *гомологическим* (от греч. *homós* — равный, одинаковый). Вещества, составляющие этот ряд, являются *гомологами.* Первым в этом ряду стоит метан. За метаном следует этан, потом — пропан, бутан, пентан и т. д. Все эти вещества подчиняются общей формуле C_nH_{2n+2}. Это очень удобная формула. Зная количество атомов углерода в алкане, можно сразу же сказать, сколько в молекуле будет атомов водорода.

Метан и его гомологи (т. е. этан, пропан, бутан, пентан и др.) не взаимодействуют при обычных условиях с кислотами, щелочами, окислителями. Недаром же когда-то эти вещества назвали «химическими мертвецами». И все же химики «приручили» эти соединения. Они заставили их вступать в некоторые реакции. В основном это *реакции замещения*, при которых происходит замена атомов водорода на другие атомы. Сразу же скажем, что в реакции присоединения (когда к одному веществу присоединяется другое) алканы вступать не могут. И дело тут не в том, что они «капризны». Их углеродные атомы полностью насыщены, т. е. у них нет возможностей присоединять.

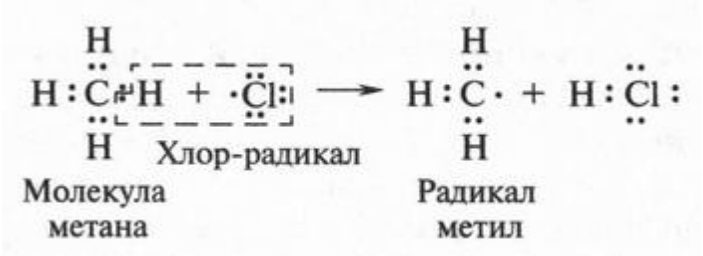
Действительно, если атом углерода может образовать только четыре связи с другими атомами, то образовать пятую связь он не в состоянии.

Какие же реакции замещения характерны для алканов?

Известно, что при освещении или нагревании метан очень бурно реагирует с хлором. Ученые изучили эту реакцию и выяснили, что она начинается с распада молекулы хлора на два атома хлора. Эти атомы на внешней электронной оболочке имеют один неспаренный электрон. Атомы или группы атомов с таким «лишним» электроном называются *свободными радикалами.* Распад молекулы хлора при соответствующих условиях на два свободных радикала (два атома хлора) можно изобразить так:



В молекуле хлора точками обозначены электронные пары, а в атоме хлора (справа) показан неспаренный электрон. Такой атом (радикал) обладает высокой энергией. Атакуя молекулу метана, он отрывает от нее водородный атом.



В результате такого отрыва образуется новая активная частица — радикал метил ($\bullet CH_3$). Этот радикал очень быстро (он существует в свободном состоянии тысячные доли секунды) взаимодействует с молекулой хлора, расщепляя ее на две части. В результате образуются молекула хлорметана и снова хлор-радикал:



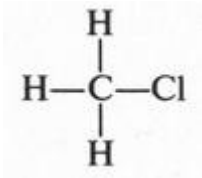
И все повторяется снова: хлор-радикал атакует новые молекулы метана с образованием метильных радикалов, а те, в свою очередь, «набрасываются» на молекулы хлора. Поскольку в результате таких последовательных реакций образуются свободные радикалы, то весь процесс называется *свободнорадикальным.* Такие реакции называют также *цепными,* так как одна стадия реакций связана с другой как звенья одной цепи.

Открытие таких реакций было одним из выдающихся событий в химии. За огромный вклад в изучение цепных реакций и создание их теории академик Николай Николаевич Семенов

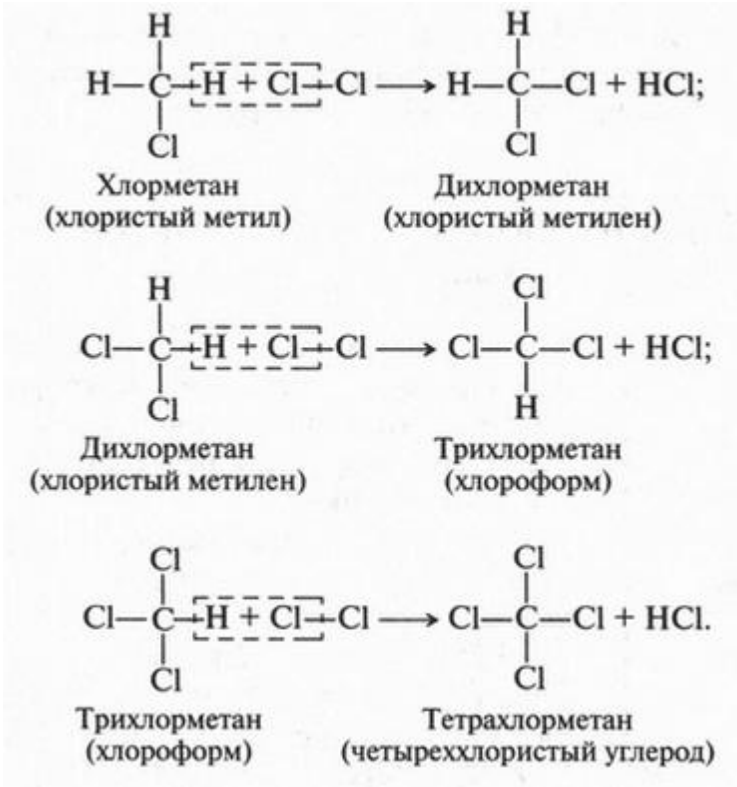

Николай Николаевич Семенов (1896—1986)

(1896-1986) и английский химик Сирил Норман Хиншелвуд (1897-1967) были удостоены в 1956 г. высшей научной награды — Нобелевской премии.

Итак, в результате замещения атома водорода на атом хлора образуется хлорпроизводное метана — хлорметан (или иначе — хлористый метил, газообразное вещество, которое можно применять в холодильных установках в качестве хладагента).



Однако реакция метана с хлором может идти и дальше. Все водородные атомы в молекуле метана можно заместить на атомы хлора. Вот как это выглядит:

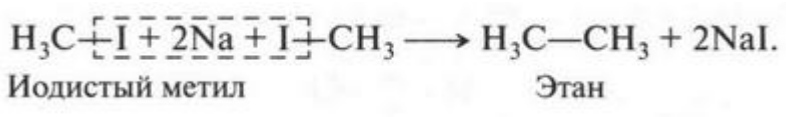


Точно так же с метаном реагирует и бром. Что же касается иода, то при непосредственном взаимодействии его с метаном иодпроизводные получить не удается. А вот фтор с метаном и подобными ему соединениями (алканами) реагирует настолько активно, что эту реакцию можно назвать взрывом. Это происходит потому, что фтор даже при нормальной температуре легко распадается на свободные фтор-радикалы.

Все эти реакции называются *реакциями галогенирования,* а продукты, получаемые при этих реакциях, носят название *галогенопроизводных.*

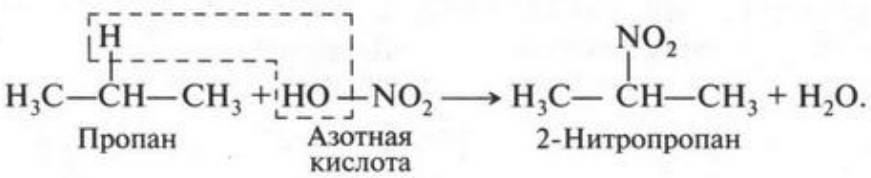
Галогенопроизводные метана (и его гомологов) — химически

активные вещества. Из них получают многие органические соединения. Например, если на йодистый метил (иодметан) подействовать металлическим натрием, то получим этан:



Эту реакцию открыл в 1855 г. французский химик Шарль Адольф Вюрц (1817-1884). С помощью этой реакции можно получать различные предельные углеводороды (алканы).

Кроме реакций галогенирования (хлорирования, бромирования), алканы в особых условиях могут вступать во взаимодействие с кислотами — азотной и серной. Например, при действии разбавленной азотной кислоты (при нагревании и давлении) происходит замещение водородных атомов в алканах на группу NO_2 (нитрогруппу):

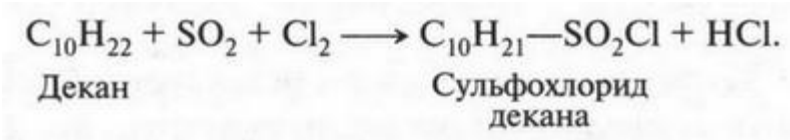


Такие реакции называют *реакциями нитрования*. Впервые реакцию нитрования провел в 1888 г. Михаил Иванович Коновалов (1858-1906). Поэтому такая реакция носит имя этого русского химика.

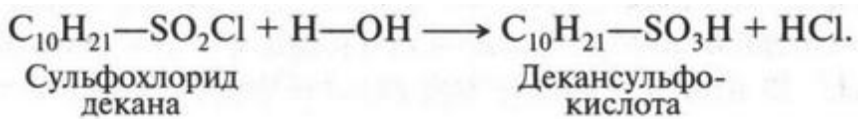

Михаил Иванович Коновалов (1858—1906)

Продукты, образованные в результате реакции нитрования, называются *нитросоединениями.*

Если на алкан действовать смесью оксида серы (IV) и хлора, то получают продукт, который называется *сульфохлоридом.* Например:



Такие реакции называются *реакциями сульфохлорирования.* Первую реакцию сульфохлорирования провели в США в 1936 г. Реакции сульфохлорирования приводят к получению очень важных органических продуктов — *сульфокислот.* Для этого на сульфохлорид нужно подействовать водой. В результате получают два продукта — сульфокислоту и соляную кислоту:



Таким образом, сульфокислота — это продукт замещения атома водорода в алканах на сульфогруппу (—SO_3H). Можно ли получать сульфокислоты, непосредственно воздействуя серной кислотой на алканы? Да, иногда это удается, если алканы содержат значительное количество углеродных атомов. Низшие же алканы с серной кислотой при обычных условиях не взаимодействуют, а при нагревании происходит их окисление.

Реакции нитрования и сульфохлорирования имеют также цепной радикальный характер.

Таким образом, из алканов можно получать различные органические вещества. Изучению алканов и их химическим превращениям посвятил свою жизнь известный немецкий химик Карл Шорлеммер (1834-1892). Кстати, он *назвал органическую химию химией углеводородов и их производных.* А ведь алканы — это углеводороды: их молекулы состоят из атомов углерода и водорода. Таким образом, два определения органической химии — А. М. Бутлерова и К. Шорлеммера — не противоречат, а дополняют друг друга.

Алканы — горючие вещества. При горении метана выделяется большое количество энергии (880 кДж/моль):

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

Наряду с метаном в качестве топлива часто используют смесь пропана (C_3H_8) и бутана (C_4H_{10}). Эту смесь называют бытовым сжиженным газом. Его перевозят в баллонах (красного цвета) и применяют там, где нет природного газа.

При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей. Но при использовании катализаторов и одновременном нагревании алканы окисляются с образованием многих ценных продуктов (спиртов, карбоновых кислот и др.).

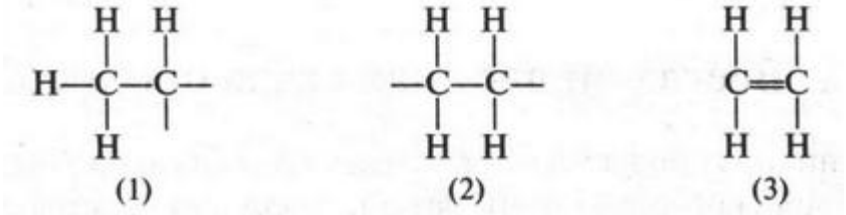
В одном из разделов этой книги мы познакомимся с различными видами топлива, в основе которых — те же самые алканы.

3.2. Всегда ли двойная связь прочнее?

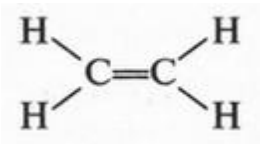
Житейский опыт подсказывает, что двойная связь прочнее. Действительно, если морское судно привязано к пирсу двумя канатами, то это надежнее, чем если оно прикреплено одним. Но, оказывается, это не всегда так. Дело в том, что наши представления о прочности связей в бытовом плане неприменимы к другим связям — химическим. Поэтому двойная и даже тройная связь между углеродными атомами в органических молекулах вовсе не делает эту связь более прочной. Более того, такая связь будет менее прочной, чем одинарная. Но чтобы это понять, поговорим о самом простом органическом веществе, в молекуле которого углеродные атомы связаны двойной связью. Это — этилен. Этилен — бесцветный газ со сладковатым запахом, является составной частью природного или попутного газов (правда, в природном газе содержание этилена невелико — 0,5-4%).

Впервые этилен был получен в 1669 г. немецким химиком Иоганном Иоахимом Бехером (1635-1682). Однако изучение этого газа началось приблизительно через сто лет после его открытия. Все это время этилен был известен под названием «воздух Бехера». В 1795 г. голландские химики во главе с Иоганном Рудольфом Дейманом (1743-1808) подробно описали способ получения этого «воздуха» из этилового спирта и серной кислоты, а также его свойства. Они установили, что «воздух Бехера» состоит из углерода и водорода, легко вступает в реакцию с хлором, образуя маслянистую жидкость, названную потом «маслом голландских химиков». Как оказалось, это был 1,2-дихлорэтан $ClCH_2—CH_2Cl$. Позже «воздух Бехера» назвали олефиновым газом (т. е. маслородным). Кстати, *олефинами* стали называть и другие углеводороды, которые своими свойствами напоминали олефиновый газ, а последнему дали название — этилен. Под таким названием мы его и знаем.

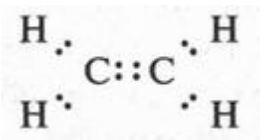
Если метан — «родоначальник» алканов, то этилен дает начало другим углеводородам — *этиленовым (алкенам)*. Эти соединения также образуют свой гомологический ряд, который имеет общую формулу C_nH_{2n}. Если ее сравнить с общей формулой для алканов (C_nH_{2n+2}), нетрудно заметить разницу: молекулы алкенов содержат на два водородных атома меньше. Поскольку молекула этилена содержит два атома углерода и четыре атома водорода, то его эмпирическая формула будет C_2H_4. Однако эта формула не дает представления о строении этилена. Поэтому попытаемся изобразить возможные структуры для формулы C_2H_4.



Придется сразу отказаться от структур (1) и (2), как нереальных. Действительно, они имеют по две свободные валентности, а это означает, что такие соединения будут крайне неустойчивыми. А ведь этилен — вещество вполне устойчивое и способно существовать сколько угодно времени. Таким образом, остается структура (3) с двойной связью между углеродными атомами. Как оказалось впоследствии, именно эта структура и выражает строение молекулы этилена. Итак, этилен — соединение с двойной связью между углеродными атомами.



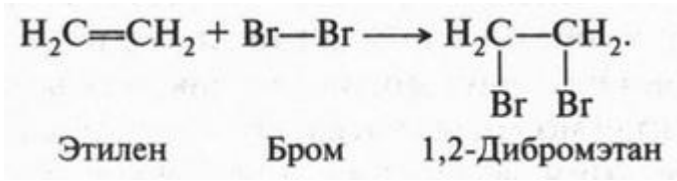
Две черточки между углеродными атомами означают, что связь образовалась в результате обобществления двух пар электронов, т. е. двойную связь можно представить так:



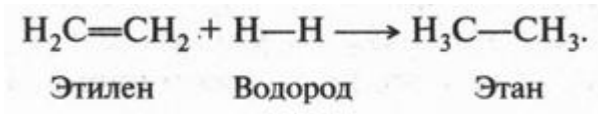
Следует сказать, что обозначение двойной связи при помощи двух черточек ввел немецкий химик Эмиль Эрленмейер (1825-1909).

Двойная связь в молекуле этилена — настоящая ахиллесова пята этого соединения. Это тот случай, когда двойная связь — «хуже», чем одинарная. Действительно, если алканы — довольно устойчивые соединения, вступающие в основном только в реакции замещения, то этилен и его гомологи — очень активные вещества, для которых характерны *реакции присоединения.* Например, если через водный раствор брома (бромная вода) пропустить этилен, то красновато-бурый цвет раствора исчезнет. Это означает, что произошла реакция. Химики установили, что в

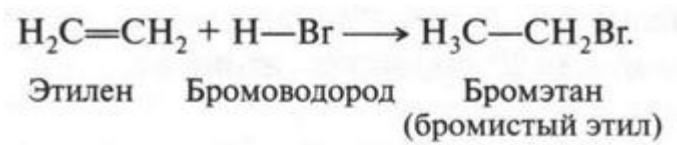
этом случае молекула брома присоединилась к этилену:



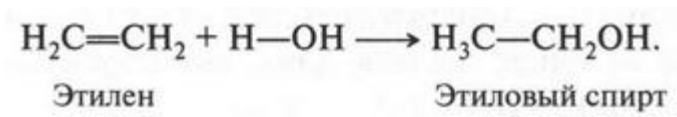
В полученном продукте (1,2-дибромэтан) отсутствует двойная связь между углеродными атомами. То же самое происходит, если к этилену присоединить молекулу хлора (помните «масло голландских химиков» — 1,2-дихлорэтан?). Если к этилену присоединить молекулу водорода (в присутствии катализатора — платины), то получим предельный углеводород — этан, который, как нам известно, двойной связи не содержит:



Этилен легко взаимодействует и с галогеноводородами, образуя галогенопроизводные:



Этилен присоединяет даже воду. Правда, это происходит только в присутствии серной кислоты:



Вот так можно получить этиловый спирт.

Итак, в молекулах полученных веществ исчезла двойная связь! Это означает только одно: при реакциях присоединения происходит разрыв одной из связей между углеродными атомами и за счет освободившихся валентностей идет присоединение другой молекулы. Но это значит, что две связи, обозначаемые одинаковыми черточками, вовсе не одинаковы. Одна из них более прочная (она не разрывается), а вторая — более «ранимая» —

разрывается:



А вот теперь самый интересный вопрос: какая же связь сохранилась, а какая разорвалась? Если допустить, что двойная связь — сумма двух простых а-связей, то обе они не будут так легко разрываться при реакциях присоединения. Они будут вести себя так, как ведут обычные связи в алканах. Например, в молекуле этана. При этом добавим, что для них будут характерны реакции замещения, а не присоединения. Значит, двойная связь — это сумма разных по характеру связей. Но чтобы все это стало понятным, нам надо опять прибегнуть к теории гибридизации (видите, как она нас выручает!).

Давайте вспомним, что атом углерода в алкенах находится в состоянии sp^2-гибридизации. Это означает, что из четырех орбиталей атома углерода (одна 2*s* и три 2*p)* гибридизованы только три: одна 2*s*- и две 2*p*-орбитали. Эти орбитали, перекрываясь, образуют три обычные а-связи — одну С—С и две С—Н. Итак, одну С—С-связь мы установили. Это обычная σ-связь. А другая? Для этого продолжим наши рассуждения.

При гибридизации четвертая 2*p*-орбиталь осталась неизмененной (в виде объемной восьмерки), т. е. негибридизованной. Она располагается в плоскости, которая перпендикулярна другой плоскости, в которой находятся три гибридизованные sp^2-орбитали. Поскольку в молекуле этилена два атома углерода, то все сказанное относится и ко второму углеродному атому. Эти две негибридизованные орбитали (по одной от каждого углеродного атома) при перекрывании друг с другом образуют новую химическую связь, которую химики называют *π(пи)-связью.* Отметим, что эта связь образована, как и обычная σ-связь, в результате обобществления электронов, но электронов «чистых», а не гибридизованных. Такие *2p*-электроны называются *π-электронами.* При этом очень важно отметить, что перекрывание орбиталей этих электронов происходит не в «лобовых» областях, в которых электронная плотность гораздо выше, а в «боковых», в которых она меньше. Но это означает, что образованная π-связь будет менее прочной (чем полнее перекрывание орбиталей, тем прочнее связь). Вот почему при

химических реакциях (при действии химических реагентов) π-связь будет легче разрываться.

Что же происходит с двумя другими гибридизованными орбиталями (всего-то их четыре, если учитывать два углеродных атома)? Они, перекрываясь с 1*s*-орбиталями атомов водорода, образуют две одинаковые σ-связи С—Н. Как видно из рисунка 15, эти связи расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

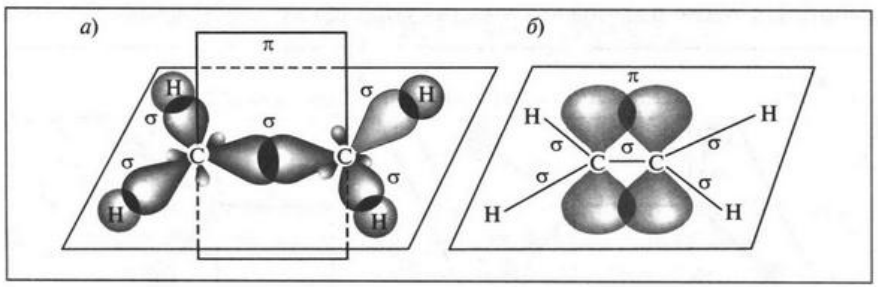
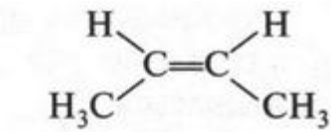


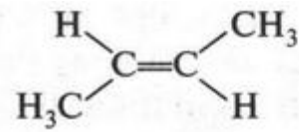
Рис. 15. Электронное строение молекулы этилена: *а* — схема образования пяти σ-связей (одной С—С и четырех С—Н); *б* — схема образования π-связи за счет перекрывания двух негибридизованных орбиталей 2*p*-электронов (по одной от каждого углеродного атома)

Сделаем важный вывод: *символ из двух одинаковых черточек между углеродными атомами (двойная связь) в молекуле этилена означает комбинацию одной σ- и одной π-связи.* Такое строение двойной связи находит подтверждение в особом виде изомерии, характерной только для этиленовых углеводородов. Эту изомерию назвали *цис-, транс*изомерией. Почему эта изомерия характерна только для этиленовых углеводородов?

Установлено, что вокруг простой а-связи возможно относительно свободное вращение атомов и атомных группировок. Но если углеродные атомы связаны двойной связью, то такое вращение невозможно. Этому мешает π-связь, которая образована перекрыванием двух негибридизованных 2*p*-орбиталей. Если «поворачивать» одну группу CH_2 относительно другой, то 2*p*-орбитали будут выходить из состояния «внедрения» друг в друга. Но это означает, что π-связь разрушается! Чтобы этого не происходило, двойная связь (а точнее, π-связь) не допускает поворотов, т. е. атомы или группы атомов, которые связаны с углеродными атомами, строго фиксированы в пространстве. Поэтому, например, молекула бутилена (бутен-2) может находиться в виде двух пространственных изомеров.



*Цис*изомер (*цис*-бутен-2)



*Транс*изомер (*транс*-бутен-2)

Изомеры, в молекулах которых радикалы (в данном случае метальные группы) расположены по одну сторону от двойной связи, называются *цис*изомерами, а если по разные — *транс*изомерами (от лат. *cis* — по эту сторону, *trans* — через, т. е. по разные стороны) (рис. 16).

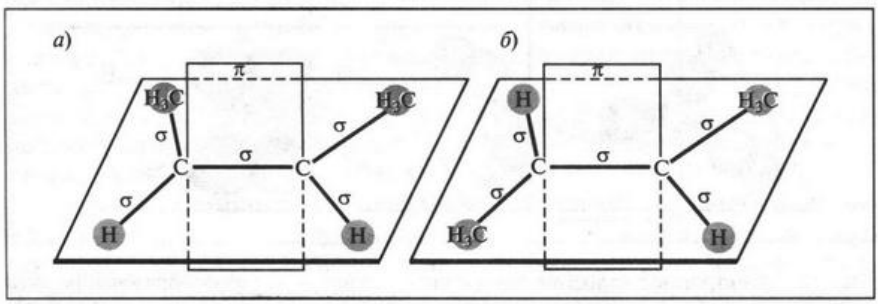
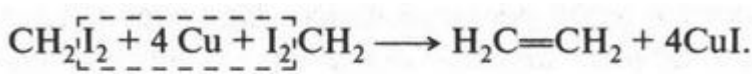


Рис. 16. *Цис-, транс*изомерия молекулы бутена-2:
*а — цис*изомер; *б — транс*изомер

*Цис-, транс*изомеры, имея различное пространственное строение, отличаются физическими, химическими, а иногда даже — физиологическими свойствами.

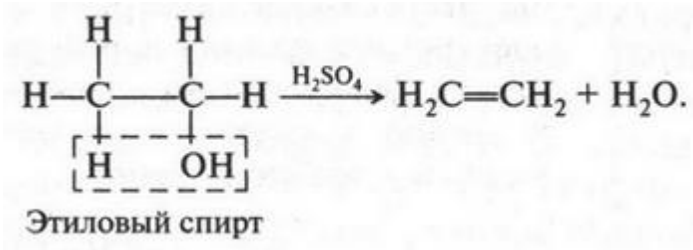
Как получают этилен? Обычно его выделяют из газов нефтепереработки, а также из газов коксования угля. Но можно получать этилен и в лаборатории. Еще в 1860 г., исследуя взаимодействие йодистого метилена с галогеноотнимающими средствами, А. М. Бутлеров не только получил этилен, но и сделал вывод о том, что в его молекуле должна быть двойная связь! Эта реакция протекала так:



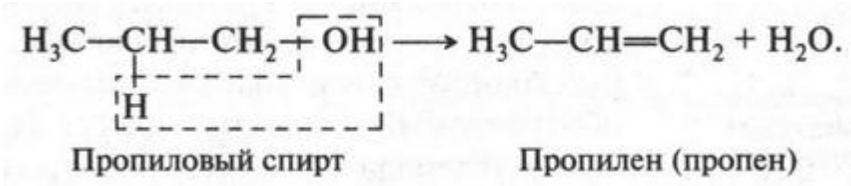
$$CH_2I_2 + 4\,Cu + I_2CH_2 \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + 4CuI.$$

Иодистый метилен

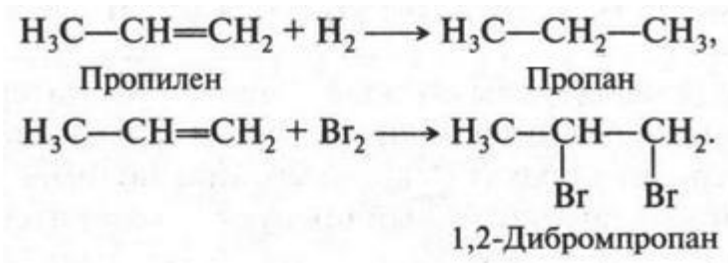
Отщепляя воду от этилового спирта, тоже можно получить этилен. Для этого спирт нагревают с концентрированной серной кислотой:



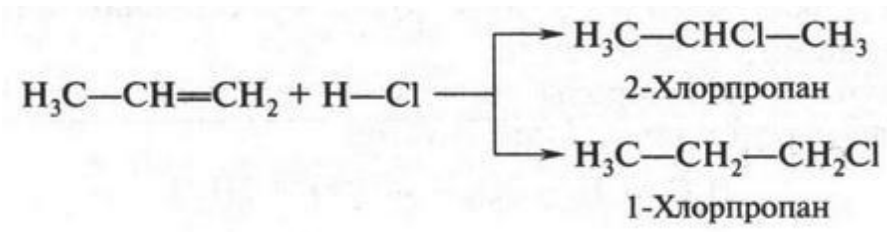
Если же вместо этилового спирта использовать пропиловый спирт, то получим второй представитель алкенов — пропилен (пропен):



Пропилен во многом напоминает этилен. Он легко вступает в реакции присоединения. При присоединении водорода (в присутствии катализатора) он превращается в пропан, а при воздействии галогенов — в галогенопроизводные:



Галогеноводороды также присоединяются к пропилену. Но в отличие от этилена в этом случае может получиться два продукта.

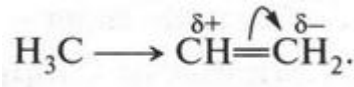


Посмотрите внимательно на их формулы. Нетрудно заметить, что атомы хлора и водорода по-разному присоединились к углеродным атомам. Эту реакцию еще в XIX в. изучал Владимир Владимирович Марковников (1838-1904).



Он установил (1869) правило, которое носит его имя: *атом водорода в этой реакции присоединяется к углеродному атому, с которым связано больше атомов водорода, а атом галогена — к атому углерода, у которого водородных атомов меньше.* Следовательно, из двух продуктов наиболее вероятным будет 2-хлорпропан. Как сейчас химики объясняют это правило?

Молекула пропилена, в отличие от молекулы этилена, несимметрична. Поэтому в ней электронная плотность распределена неравномерно. Дело в том, что электронная плотность в молекуле смещена от метильной группы в сторону двойной связи:



Направление распределения электронов показано стрелками. На крайнем углеродном атоме, который связан двойной связью, образуется небольшой (частичный) отрицательный заряд, обозначаемый δ^- (дельта минус). На втором же атоме углерода создается недостаток электронов (возникает частичный положительный заряд δ^+). Теперь нетрудно догадаться, что положительно заряженный атом водорода (протон) свяжется с крайним углеродным атомом (он несет избыток электронной

плотности), а атом галогена устремится туда, где атом углерода имеет частичный положительный заряд.

Этиленовые углеводороды обладают еще одним интересным свойством. Они вступают в реакцию полимеризации, в результате которой образуется полимерный продукт. Например, при полимеризации этилена химики синтезируют замечательный продукт — полиэтилен:

$$n H_2C{=}CH_2 \longrightarrow \ldots -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \ldots$$

Полиэтилен

О таких реакциях мы поговорим позже, когда познакомимся с высокомолекулярными соединениями.

Этиленовые углеводороды горят с выделением энергии. Вот как можно записать реакцию горения этилена:

$$H_2C{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

С воздухом этилен, как и метан, образует взрывоопасные смеси.

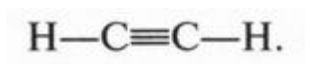
В заключение скажем, что этилен и его гомологи — источники большого числа разнообразных органических соединений. Например, этилен используют для получения полиэтилена, этилового спирта, галогенопроизводных, оксида этилена и многих других ценных продуктов.

3.3. Всем известный ацетилен

Углеродные атомы могут соединяться между собой не только с помощью двойной связи, но и тройной. Самым простым углеводородом, содержащим тройную связь, является известный многим газ — ацетилен. Этот газ бесцветен, не имеет запаха. Однако при его получении из карбида кальция (а именно так получают ацетилен в технике) образуются газообразные примеси (PH_3, H_2S, NH_3), которые придают ацетилену типичный «карбидный запах». Наверное, многие его ощущали в тех местах, где занимаются сваркой или резкой металлов. Ацетилен при горении в кислороде создает высокотемпературное пламя (свыше 3000 °С). Это и используют в технике. Кстати, ацетилен для автогенной сварки начали использовать еще в 1906 г. в США. Смеси ацетилена с кислородом или воздухом взрывоопасны, поэтому ацетилен хранят и транспортируют в специальных баллонах.

Впервые об ацетилене узнали в 1836 г., когда он был получен при действии воды на карбид кальция (CaC_2). Но в 1862 г. этот газ уже был синтезирован М. Бертло при пропускании водорода через электрическую дугу между двумя угольными электродами (т. е. из элементов — углерода и водорода). Этот же ученый определил его состав (C_2H_2) и дал этому газу название — ацетилен. Кроме того, он предположил, что ацетилен является первым углеводородом, образующим гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2}.

Итак, молекула ацетилена состоит из двух атомов углерода и двух водородных атомов. Следовательно, чтобы соблюсти четырехвалентность атома углерода, формулу ацетилена следует записать так:



Ацетилен — самое простое органическое соединение с тройной связью между углеродными атомами. Как же устроена такая связь?

Для объяснения снова обратимся к теории гибридизации. Согласно этой теории атом углерода в молекуле ацетилена находится в состоянии *sp*-гибридизации. Перекрыванием двух *sp*-гибридных орбиталей (по одной от каждого углеродного атома) образуется одна связь между углеродными атомами. Это — σ-связь, которую в формулах обозначаем одной черточкой. Две

другие *sp*-гибридные орбитали (также по одной от каждого углеродного атома) образуют с 1*s*-орбиталями двух водородных атомов две σ-связи С—Н. Они расположены друг относительно друга под углом 180°. Но у каждого углеродного атома остались еще по две негибридизованные 2*p*-орбитали! Вот они-то, перекрываясь в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, и образуют две π-связи. В формуле они обозначены еще двумя черточками. Обратите внимание, что перекрывание 2*p*-орбиталей, как в случае этилена, происходит «боками», а не «лбами». Поэтому прочность образовавшихся π-связей незначительна. Как видно из рисунка 17, молекула ацетилена имеет линейное строение. Таким образом, *символ из трех черточек в формуле молекулы ацетилена означает сочетание одной σ-связи и двух π-связей.*

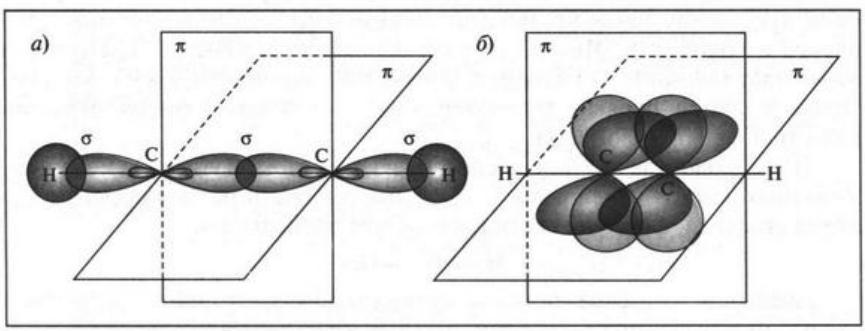


Рис. 17. Электронное строение молекулы ацетилена: *а* — схема образования трех σ-связей (одной С—С и двух С—Н). Показаны две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых расположены две π-связи; *б* — схема образования двух π-связей за счет перекрывания четырех негибридизованных орбиталей 2*p*-электронов (по две от каждого углеродного атома)

Поскольку мы уже знаем строение одинарной, двойной и тройной связей, давайте сравним их длины. Не может быть, чтобы эти связи не отличались по длине. Действительно, рентгеноструктурный анализ показал, что длина простой связи равна 0,154 нм (1 нм = 10^{-7} см), двойной — 0,134 нм, а тройной — 0,120 нм. Таким образом, длина тройной связи — самая короткая.

Мы уже знаем, что впервые ацетилен получили из карбида кальция. Вот схема этой реакции:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow H—C{\equiv}C—H + Ca(OH)_2.$$

Этим способом и сейчас получают ацетилен в технике. Для этого карбид кальция «выпекают» в электропечах при

прокаливании кокса с негашеной известью при температуре 2500 °С:

$$3C + CaO \longrightarrow CaC_2 + CO.$$

Интересно, что впервые карбид кальция был получен еще в 1892 г. (уже специально для получения ацетилена) французским химиком Анри Муассаном (1852-1907).

Сейчас ацетилен в промышленности получают разложением метана при температуре 1500 °С:

$$2CH_4 \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + 3H_2.$$

Как оказалось, этим способом ацетилен получил М. Бертло еще в 1868 г. Тогда же он высказал мысль о том, что такой путь может оказаться перспективным. Что ж, ученый оказался прав: в 1936 г. в Германии и США ацетилен стали получать термическим разложением метана.

Ацетилен, как соединение непредельное, легко вступает в реакции присоединения со многими веществами. Например, при гидрировании (присоединение водорода) в присутствии катализатора вначале образуется этилен (разрывается одна π-связь), а затем — этан (разрывается вторая π-связь):

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2 \longrightarrow H_2C{=}CH_2,$$

Этилен

$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C{-}CH_3.$$

Этан

Подобным образом происходит и присоединение галогенов. Вначале образуется дигалогенопроизводное, а затем — тетрагалогенопроизводное. Например:

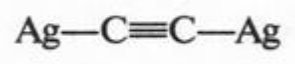
$$H{-}C{\equiv}C{-}H + Br_2 \longrightarrow Br{-}CH{=}CH{-}Br,$$

1,2-Дибромэтен

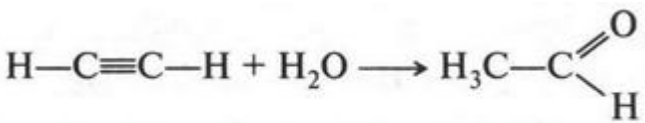
$$Br{-}CH{=}CH{-}Br + Br_2 \longrightarrow Br_2CH{-}CHBr_2.$$

1,1,2,2-Тетрабромэтан

Но есть еще одна интересная реакция ацетилена. При действии на него аммиачного раствора оксида серебра получают *ацетиленид серебра* — продукт замещения водородных атомов на серебро.

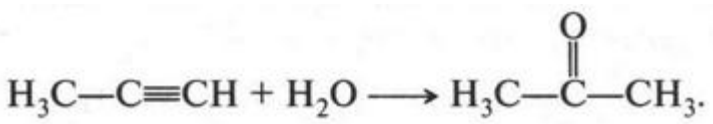


Это желтоватое вещество в сухом состоянии способно взрываться от удара. Ацетиленид серебра формально напоминает соль, но не следует думать, что ацетилен — кислота. Дело в том, что водородные атомы в молекуле ацетилена немного «подвижнее», чем в молекуле этилена, а тем более — в молекуле этана. Поэтому ацетиленовые водороды замещаются на атомы серебра. Впервые ацетиленид серебра получил в 1866 г. М. Бертло, но еще раньше, в 1860 г., он обратил внимание на другую реакцию — взаимодействие ацетилена с водой. В результате этой реакции ученый получил уксусный альдегид.



Уксусный альдегид

Позже эту реакцию начал изучать известный русский химик Михаил Григорьевич Кучеров (1850-1911). В качестве катализатора он использовал соли ртути. Как установил ученый, при гидратации гомологов ацетилена можно получать кетоны (соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя радикалами). Например:

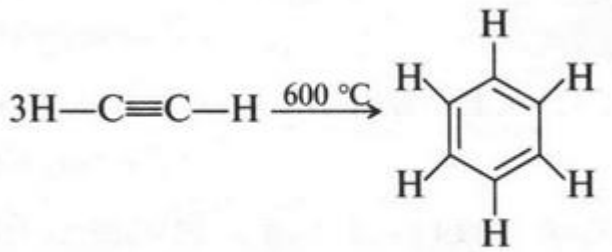


Метилацетилен (пропин-1) — Ацетон (пропанон)

«Реакция Кучерова» нашла широкое практическое применение. В некоторых странах (Германия, Италия, Англия, Франция и др.) получение уксусного альдегида было начато еще в

1914-1916 гг. Получают его по этой реакции и в нашей стране.

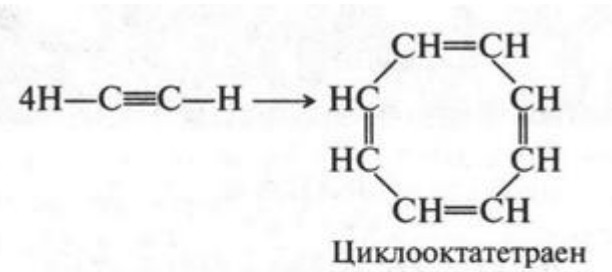
Ацетилен обладает одной интересной особенностью. В 1866 г. М. Бертло удалось получить из ацетилена бензол.



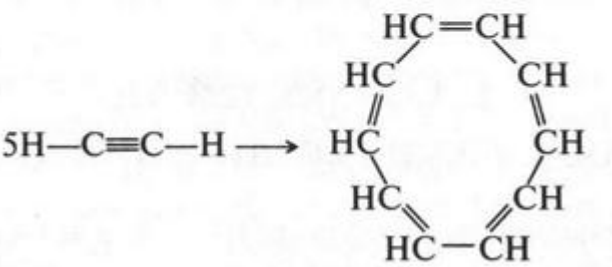
Бензол

Так была установлена генетическая связь между ацетиленом и бензолом. Однако бензол получался в незначительных количествах. В 1924 г. академик Николай Дмитриевич Зелинский (1861-1953), применив в качестве катализатора активированный уголь, превратил эту реакцию в промышленный метод получения бензола.

Но, как оказалось, ацетилен при циклизации может дать и другие циклические соединения:



Циклооктатетраен



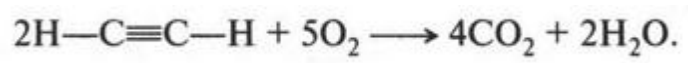
Циклодекапентаен

Используют ацетилен и для получения различных полимерных продуктов.

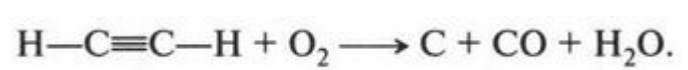
При действии окислителей ацетилен легко окисляется. При

этом происходит разрыв молекулы по месту тройной связи. Такую реакцию легко наблюдать, если ацетилен пропускать через водный раствор перманганата калия (марганцовку). В результате раствор быстро обесцвечивается. Эта реакция, как видите, является качественной не только на двойную связь, но и тройную.

При полном сгорании ацетилен образует оксид углерода (IV) и воду:



Но при неполном сгорании можно получить углерод (сажу):



Вот такими свойствами обладает этот газ — всем известный ацетилен. Его значение в химии настолько огромно, что существует даже отдельная химическая наука — химия ацетилена.

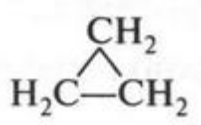
Глава 4
Молекулы-циклы



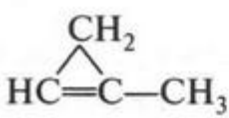
4.1. От простейших циклических соединений до...

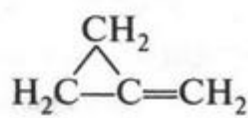
Итак, мы познакомились с соединениями, в молекулах которых углеродные атомы образуют различные цепи — от самых коротких до очень длинных. Такие соединения называют *алифатическими.* Однако органическая химия знает огромное количество и других соединений — циклических, молекулы которых представляют собой различные по величине кольца (циклы). Если эти циклы построены только из углеродных атомов, то к слову «циклические» добавляют приставку «карбо», т. е. *карбоциклические соединения.*

Эти необычные соединения имеют свою историю. Ее можно начать с того, что еще в 1864 г. А. М. Бутлеров высказал интересную мысль: у пропилена должен быть его изомер циклического строения — триметилен (циклопропан):



Но уже спустя шесть лет ученый с уверенностью говорил о существовании «замкнутых группировок в молекулах углеводородов», содержащих двойную связь:

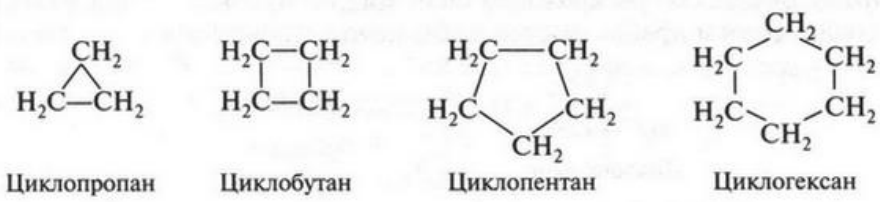




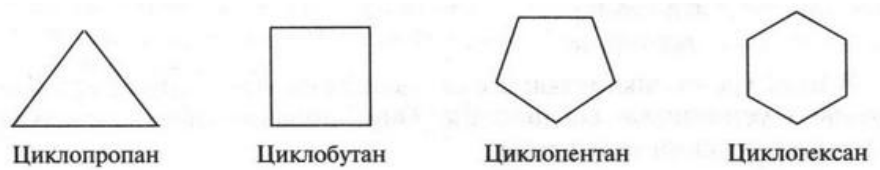
И все же это было лишь предположением. Требовались экспериментальные подтверждения этой гипотезы.

Но вот наступил 1880 год. Изучая состав кавказской нефти, русский химик Федор Федорович Бейльштейн (1838-1906) установил, что в ее состав входят углеводороды с общей формулой C_nH_{2n}. Эта формула, как известно, является общей для этиленовых углеводородов. Однако обнаруженные химиком углеводороды не проявляли свойств, характерных для соединений с двойной связью. Что же это за странные вещества? Ответить на этот вопрос смог В. В. Марковников, продолжительное время изучая кавказскую нефть. Правда, в то время нефтью стали заниматься многие ученые. Это было

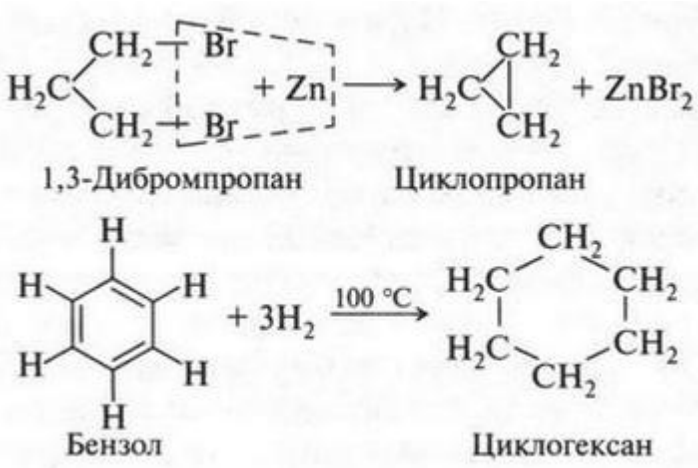
продиктовано самой жизнью. Дело в том, что в конце XIX в. в России начинает быстро развиваться промышленность, в том числе и нефтяная. Появилась потребность в новых видах топлива, а для этого нужно было разработать методы и технологию переработки нефти. Этим и занялся В. В. Марковников. Исследуя нефть, он обнаружил в ее составе углеводороды с шестичленным циклом. Ученый назвал эти соединения *нафтенами* (это связано с выделением их из нефти). К нафтенам он отнес и углеводороды с пятичленным циклом (циклопентан, метилциклопентан и др.), которые также были обнаружены в нефти. В 1892 г. В. В. Марковников писал, что «мы имеем ядра из 3, 4, 5, 6 и 7 атомов углерода, и только опыт укажет предел возможного усложнения...». Вот некоторые из этих соединений:



Эти соединения обычно изображают упрощенно:

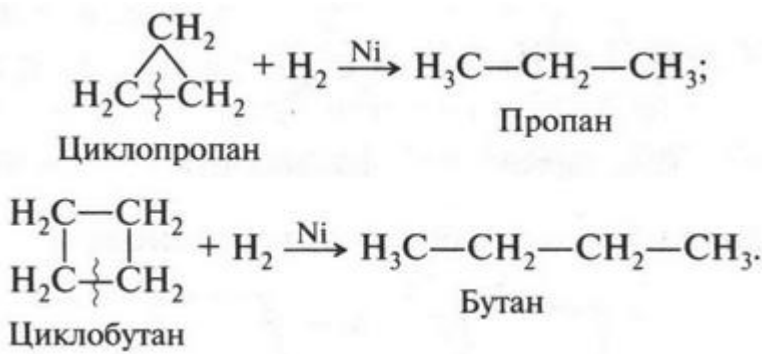


Такие вещества, впервые выделенные химиками из нефти, научились потом получать синтетическим путем. Например, при действии на 1,3-дибромпропан мелкоизмельченным цинком (в спиртовом растворе) образуется циклопропан, а при гидрировании бензола (в присутствии никеля) — циклогексан (реакция Зелинского).

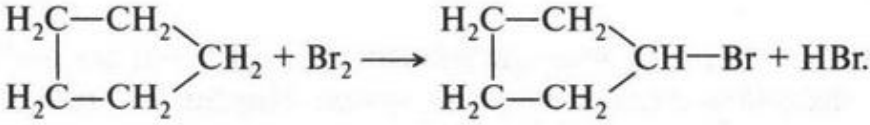


Так сбылось предсказание А. М. Бутлерова. Циклические соединения, о которых говорил великий ученый, не только были обнаружены в природных продуктах, но и получены синтетически.

Нафтены — химически малоактивные вещества. В этом отношении они напоминают алканы. По этой причине их называют еще и *алициклическими* (алифатическими циклическими) *углеводородами* или *циклоалканами.* Позже было обнаружено, что их химические свойства зависят от устойчивости циклов. Забегая несколько вперед, скажем, что самыми неустойчивыми циклами оказались трехчленный и четырехчленный. Поэтому они легко *раскрывают* свои циклы при некоторых реакциях присоединения и превращаются в обычные алканы:



В то же время циклоалканы с пятью и более углеродными атомами — довольно устойчивые соединения. Они, подобно обычным алканам, вступают в реакции замещения:



Продолжая работу по изучению циклических соединений, Николай Яковлевич Демьянов (1861-1938), ученик В. В. Марковникова, обнаружил интересную особенность этих веществ. Оказывается, циклоалканы с малым числом углеродных атомов способны сужать и расширять свои циклы! Причем эти реакции — не исключение, а наиболее характерные превращения для этих веществ. Все началось с того, что в 1901 г. ученый, пытаясь получить производные циклобутана, подействовал на циклобутиламин азотистой кислотой. К его удивлению, вместо производных циклобутана образовалась смесь циклопентанола (спирта) и циклопентена.

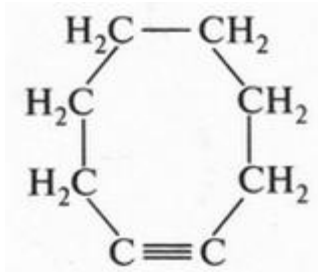


Как видите, произошло расширение четырехчленного цикла в пятичленный. Такая перегруппировка получила название «перегруппировки Демьянова». Используя ее, химикам удалось осуществить переход от семичленного цикла к восьмичленному, а от восьмичленного — к девятичленному.

В начале нашего рассказа о циклах мы говорили, что А. М. Бутлеров предполагал существование трехчленного цикла с двойной связью. Но получить такое соединение химики долго не могли. Только в 1922 г. это удалось сделать Н. Я. Демьянову. Так был получен циклопропен — первый представитель циклоалкенов.

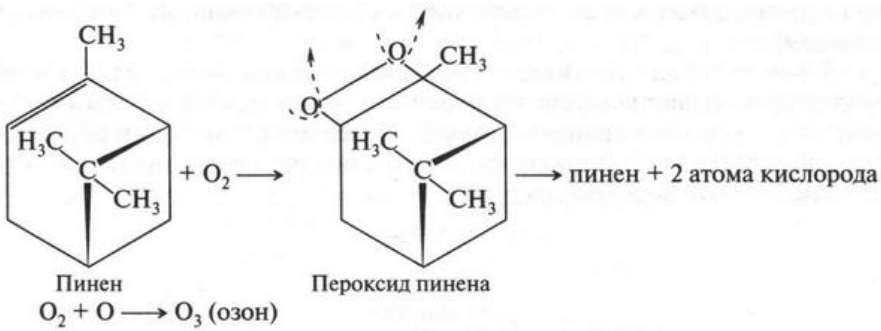


А можно ли ввести в цикл тройную связь? Оказывается, можно, но в большой цикл, начиная с восьмичленного. Это циклооктин, который был синтезирован в 1938 г.

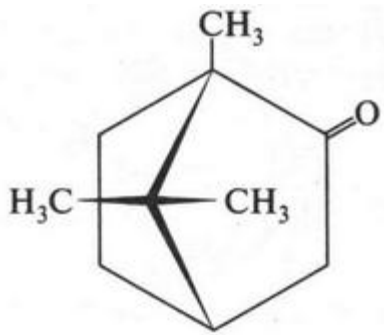


Циклооктин

Находят ли практическое применение эти соединения? Да, находят. Например, циклопропан — газ, обладающий сильным наркотическим действием, используют в качестве анестезирующего средства в хирургии. Циклогексан — прекрасный растворитель. Он применяется в органической химии для получения многих веществ. Циклопентен входит в состав ауксинов (стимуляторов роста растений) и простагландинов (регуляторов функции клетки). Более того, к циклоалканам и циклоалкенам относятся многие природные вещества. Например, многие знают смолу хвойных деревьев, которая вытекает из надрезов, сделанных на дереве. Липкая и прозрачная, она обладает сильным запахом, характерным для хвойного леса. Эту смолу часто называют *живицей.* Если ее перегнать, то получим два продукта: один жидкий — это *скипидар,* а другой твердый — это *канифоль.* Скипидар состоит в основном из *пинена* — циклического соединения с двойной связью. Благодаря этой связи он легко окисляется кислородом воздуха. Вы знаете, почему в хвойном бору легко дышится? Причина этого — в пинене. При его окислении образуется неустойчивый продукт — пероксид, при распаде которого выделяется атомарный кислород. Соединяясь с молекулой кислорода, он образует озон. Он-то является основным компонентом соснового воздуха, которым хорошо дышится в сосновом бору и который полезен легочным больным.



Скипидар, полученный из живицы, применяют в качестве растворителя. Но, главное, из него получают *камфору*.

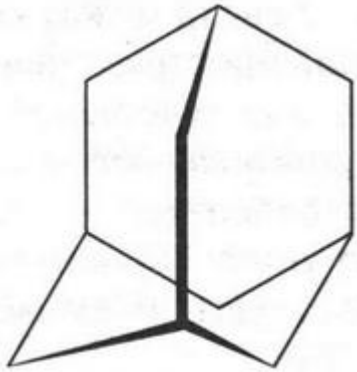


Молекула камфоры (как и пинена) представляет собой два сконденсированных (имеющих два общих атома углерода) цикла. Это кристаллическое вещество обладает специфическим камфорным запахом. Используют ее как пластификатор при получении полимеров. Применяется она и в медицине.

Наш рассказ был бы неполным, если бы мы не сказали о более сложных циклических соединениях. Эти вещества имеют удивительную «архитектуру». Их молекулы могут состоять из нескольких циклов, которые образуют разнообразные сочетания в пространстве.

Расскажем о некоторых из них.

В 1933 г. из нефти был выделен продукт, молекулы которого по строению напоминали фрагмент алмазной решетки. Поэтому его назвали *адамантаном* (от лат. *адамант* — алмаз). Его молекула состоит из четырех колец, имеющих кресловидную форму (группы CH_2 в формуле опущены для простоты изображения):



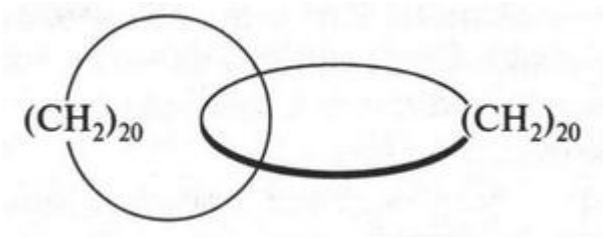
Содержание адамантана в нефти ничтожно (0,0004%). В 1941 г. удалось получить этот продукт синтетическим путем. Интересен его синтез из димера циклопентадиена, проведенного в США в 1957 г. Вот схема этого синтеза:



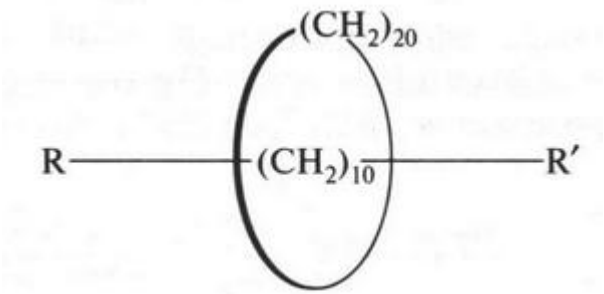
Были получены и такие циклические соединения, которые поражают своей сложностью:



Но и это не все. В 1964 г. в Германии было получено соединение, которое представляет собой систему «кольцо в кольце». При этом два кольца не связаны обычными химическими связями. Это соединение вызвало настоящую сенсацию среди химиков. Долго не знали, как его назвать. Но потом назвали *катенаном* (от лат. *catena* — цепь). Простейший катенан имеет два цикла, связанные между собой, подобно звеньям цепи.



Обозначения в кольцах говорят о числе CH_2-групп, из которых состоит цикл. Получить синтетическим путем такую сложную молекулу, конечно, очень трудно. Синтез катенана состоит из нескольких десятков последовательных стадий, и только в заключительной стадии происходит разрыв последней химической связи между кольцами. После этого кольца остаются связанными лишь пространственно. Принципы такого синтеза оказались применимы для получения других соединений, подобных катенанам. Это, например, *ротаксан* (от лат. *rota* — колесо и *axis* — ось). Его молекула содержит многочленный цикл, который нанизан на «гантель» — длинную линейную углеводородную цепь, с которой он не может «сползти». Этому препятствуют объемные радикалы R и R'.



Такое удивительное соединение было получено в 1968 г.

На первый взгляд может показаться, что получение таких «диковинок» — просто забава химиков-органиков. Может даже возникнуть вопрос: стоит тратить годы упорнейшего труда, средства и талант ученых, чтобы, получив наконец-то такое «чудо», удивить и себя, и других? Стоит! Правда, нельзя отрицать и то, что некоторые из этих веществ были получены из простого любопытства и даже... рекламных целей. Например, это касается израилана, синтезированного в 1982 г. в Израиле. Однако в большинстве случаев труды химиков оправданны. Дело в том, что, оказывается, катенаны, ротоксаны и другие соединения — не такие уж и редкостные «игрушки». Было обнаружено, что природа

широко «пользуется» некоторыми из них. Так, установлено, что молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) могут образовывать не только одиночные кольца, но и переплетающиеся между собой, образующие целые цепи. Причем это доказано самым наглядным образом: на фотографиях, полученных под электронным микроскопом, хорошо видны эти переплетающиеся кольца. Были также получены сведения о существовании ротоксановой ДНК. Теперь понятно, насколько важны работы по синтезу катенанов, ротоксанов и других родственных соединений.

Кроме того, некоторые многоциклические соединения нашли уже сейчас практическое применение. Например, в медицине используется лечебный препарат «ремантадин», который незаменим для профилактики гриппозных заболеваний в период эпидемий. В состав молекулы этого лекарства входит производное адамантана.

4.2. Как стать устойчивой?

Почему циклопентан и циклогексан — соединения устойчивые, а циклопропан и циклобутан — не очень? Чем определяется устойчивость и неустойчивость этих соединений?

На этот вопрос впервые попытался ответить немецкий химик Адольф фон Байер (1835-1917). В результате долгих раздумий он пришел к довольно-таки правильному выводу, который лег в основу его *«теории напряжения»* (1885). В своих рассуждениях ученый опирался на установленный факт, что валентности атома углерода направлены к вершинам тетраэдра (если представить, что сам атом углерода находится в его центре). Следовательно, эти валентности образуют между собой угол, равный 109°28'. Такой угол — самый оптимальный, его создала сама природа. Если в любой молекуле между направлениями валентностей такой угол сохраняется, рассуждал ученый, то соединение будет устойчивым. В то же время любое отклонение от этого угла должно сказываться на устойчивости молекулы, ее «напряженности». Чем больше такое отклонение, тем больше напряженность молекулы. Поэтому А. Байер решил сделать простой расчет для некоторых циклических систем. Расчеты он начал с циклопропана, молекулу которого можно представить в виде равностороннего треугольника (рис. 18).

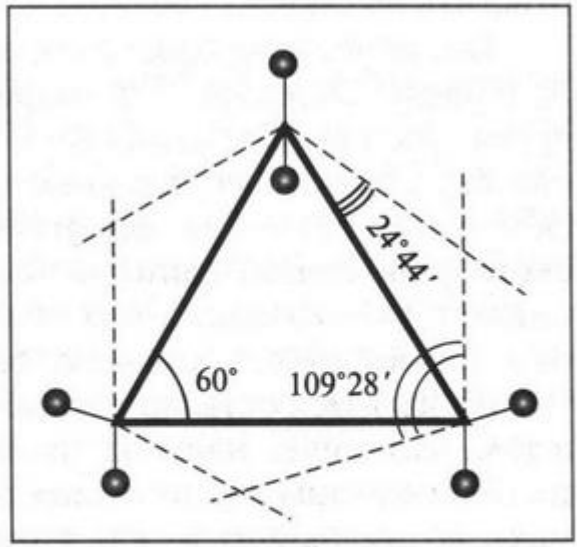


Рис. 18. Отклонение валентных углов в молекуле циклопропана от нормального угла (109°28′)

Вычисления показали, что угол между углерод-углеродными связями (60°) отличается от тетраэдрического угла на 49°28' (в расчете же на одну связь — на 24°44'):

$$\alpha = \frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44',$$

где α — это угол отклонения валентности от тетраэдрического угла (109°28'). Затем А. Байер стал вычислять углы а и для других циклов. Результат был таким: 9°44' — для циклобутана, 0°44' — для циклопентана. Все получалось так, как и следовало ожидать, — мера «напряжения» молекулы падала от циклопропана к циклопентану. Это, кстати, подтверждалось и экспериментально. Поэтому угол α А. Байер принял за меру «напряжения» молекулы. Но тут произошла неувязка. Приступая к вычислению угла а для циклогексана, ученый сразу понял, что этот цикл не «уложится» в его теорию. Действительно, угол в шестичленном цикле составляет 120°, и если произвести расчет угла α, то должна получиться величина, превосходящая тот же угол в циклопентане. Так и случилось: угол α для циклогексана составил — 5°16' (отрицательная величина). Как же так? Ведь устойчивость циклогексана не только не уступает устойчивости

циклопентана, но даже превосходит его! На этот вопрос А. Байер ответить не смог.

Так почему же циклогексан не «уложился» в «теорию напряжения» А. Байера? Ответ на этот вопрос был получен гораздо позже, но уже от других ученых. Создавая свою теорию, А. Байер допустил существенную ошибку в своих рассуждениях. Он был уверен, что все циклы имеют плоское строение, и поэтому отклонение валентных углов от тетраэдрического угла считал единственной причиной, определяющей прочность циклов. Но оказалось, что это не совсем так. Из всех циклов плоским был только трехчленный (три точки всегда лежат в одной плоскости). Что же касается остальных циклов, то они не могут быть плоскими. Дело в том, что общее напряжение в молекуле часто складывается не только из «байеровских отклонений» валентных углов, но и из различных «помех», возникающих между атомами в молекуле. В связи с этим энергия молекулы повышается, что делает ее менее устойчивой. Чтобы понизить напряжение, а следовательно, и энергию, молекула вынуждена изменять свою пространственную форму, делая ее более «удобной». Тут уместна аналогия: во время сна вы непроизвольно меняете много раз положение своего тела. Вы принимаете такое положение, чтобы было удобно и почти отсутствовало бы мускульное напряжение. То же происходит и в молекуле. Меняя «позу», она уменьшает не только угловое (байеровское) напряжение, но и взаимное отталкивание между атомами, если такое наблюдается в плоской молекуле. Например, чтобы понизить напряжение молекулы, шестичленный цикл (циклогексан) принимает в пространстве две формы: форму «ванны» и форму «кресла» (рис. 19). Форма «кресла» более устойчива, поэтому циклогексан в обычных условиях находится преимущественно в этой форме.

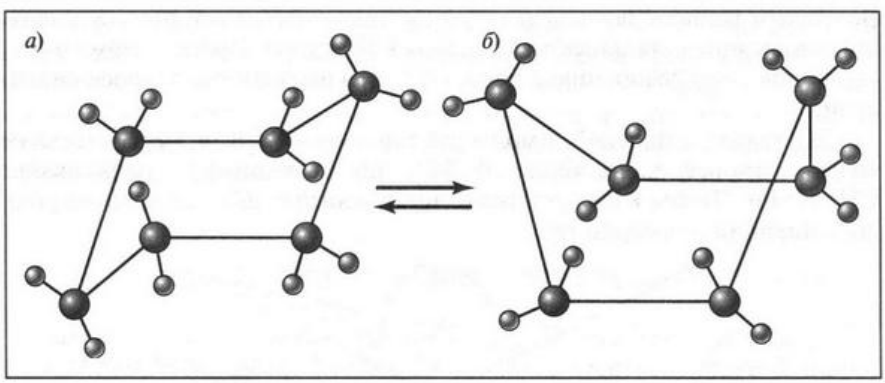
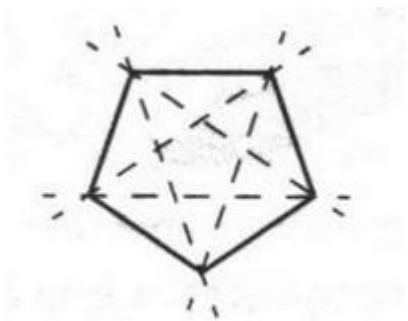


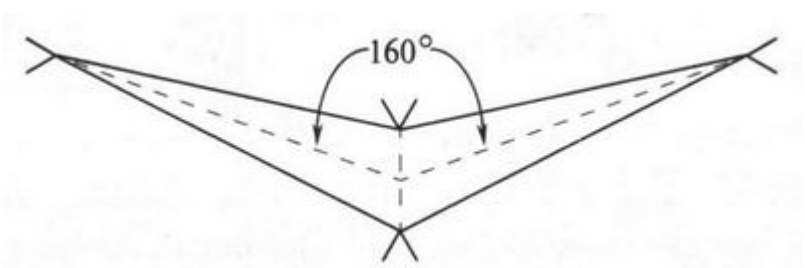
Рис. 19. Две пространственные формы молекулы циклогексана: *а* — форма «кресло»; *б* — форма «ванна»

Меняют ли свою пространственную форму циклобутан и циклопентан? Как было установлено, в циклобутане и особенно в циклопентане напряжение, связанное с искажением валентных углов атомов углерода, не так уж и велико. Но все же в этих циклах водородные атомы соседних атомов углерода заслоняют друг друга, а значит — «мешают» друг другу. Чтобы избежать этого, циклопентановое кольцо слегка изогнуто. Причем такая «изогнутость» меняется местами в кольце: каждый атом углерода совершает последовательное движение от плоскости кольца (пунктирные линии показывают места «сгиба»).



Вот таким волнообразным движением циклопентан «старается» уменьшить взаимное отталкивание соседних CH_2-групп. Правда, этому циклу «повезло» — по сравнению с другими у него наименьшее угловое напряжение.

Не является плоской и молекула циклобутана. В ней существует не только угловое напряжение (9°44'), но и взаимное отталкивание CH_2-групп. Чтобы избежать этого, цикл изогнут по диагонали на угол, достигающий примерно 160°.



А как ведет себя самая маленькая циклическая система — циклопропан? Она, как и положено, — плоская. Но именно поэтому в ней существует огромное угловое напряжение. Но если это так, то почему циклопропан не «разваливается»? Химики

допускают, что в реальной молекуле циклопропана орбитали перекрываются не по прямой линии, соединяющей ядра углеродных атомов (т. е. по сторонам треугольника), а в областях, несколько сдвинутых наружу (рис. 20).

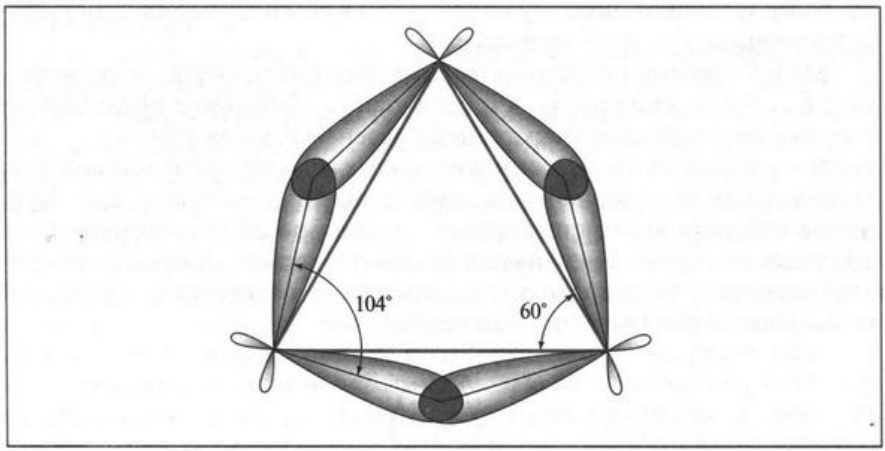


Рис. 20. Возможное перекрывание орбиталей в молекуле циклопропана

В связи с этим угол между углерод-углеродными связями будет равным 104° (а не 60°, как в равнобедренном треугольнике). Но это же меняет дело! С таким углом можно существовать, ведь он не так уж сильно отличается от тетраэдрического угла. Однако в этом случае перекрывание орбиталей будет происходить в меньшей степени, чем при образовании обычных σ-связей (например, в этане). Это, в свою очередь, должно привести к тому, что связь С—С теряет обычную прочность и она будет легко разрываться при химических реакциях. Кстати, это мы и наблюдаем в действительности.

4.3. «Ароматический» не означает «ароматный»

Мы расскажем о загадочном веществе, которое занимало умы многих химиков XIX в. на протяжении нескольких десятков лет. Речь пойдет о бензоле — веществе, которое сейчас хорошо знакомо каждому химику.

Бензол — легкая бесцветная жидкость со специфическим запахом. Очень плохо растворяется в воде. На воздухе горит сильно коптящим пламенем:

$$2C_6H_5 + 3O_2 \longrightarrow 12C + 6H_2O.$$

Бензол — очень ценный продукт. Он служит для получения огромного множества различных органических веществ.

У бензола интересная история. В начале XIX в. в столицах некоторых государств, в том числе и в Петербурге, улицы и площади уже пытались освещать с помощью газовых фонарей. Для этого использовали светильный (коксовый) газ, который получали при коксовании угля. Газ хранили в железных баллонах под давлением, которые держали в подвалах домов. Однако вскоре была замечена досадная закономерность: в летние ночи фонари горели ярко, а зимой, особенно в сильные морозы, они еле-еле светили. Это повторялось из года в год. И вот в Англии владельцы лондонского газового завода обратились за помощью к своему знаменитому земляку — физику и химику Майклу Фарадею (1791-1867) за консультацией. Ученый провел опыты со светильным газом и установил, что при охлаждении и давлении часть газа конденсируется и собирается на дне баллона в виде прозрачной жидкости. Эта жидкость легко замерзала при +5 °С и кипела при 80 °С. Анализ показал, что вещество состоит только из углерода и водорода. М. Фарадей назвал этот углеводород «карбюрированным водородом». Произошло это в 1820 г., а спустя семь лет немецкий химик Эйльгард Мичерлих (1794-1863), перегоняя бензойную кислоту с негашеной известью, выделил точно такую же жидкость. Он определил ее эмпирическую формулу, которая содержала шесть атомов углерода и столько же атомов водорода (C_6H_6). Это соединение Э. Мичерлих назвал бензином, но Ю. Либих вскоре переименовал его в *бензол* (от нем. *öl* — масло). Под таким названием это вещество теперь известно всем.

Спустя некоторое время бензол был обнаружен в

каменноугольной смоле. Вскоре оказалось, что у бензола вообще много «родственников». Так, в течение каких-то двадцати лет были открыты анилин, фенол, хинон и другие вещества, в молекулах которых содержалась группировка из шести углеродных атомов. Со временем число таких соединений все увеличивалось. Они были обнаружены даже в пахучих смолах (например, ладане) и некоторых бальзамах, обладающих приятным запахом. Это и послужило причиной для А. Кекуле,



Фридрих Август Кекуле (1829—1896)

с чьим именем связана вся дальнейшая история бензола, объединить эти вещества в одну группу и назвать их *ароматическими.* Но впоследствии оказалось, что многие из них вовсе без запаха или пахнут довольно неприятно. Однако термин «ароматические углеводороды» не только сохранился, но и широко используется в настоящее время. Правда, химики стали вкладывать в него особый смысл, помня при этом, что ароматический в данном случае не означает ароматный.

Итак, эмпирическая формула бензола была установлена — C_6H_6. Она показывала, что бензол должен быть соединением непредельным, так как не отвечал общей формуле алканов (C_nH_{2n+2}). Если это так, то структурную формулу бензола можно представить в виде цепи с непредельными связями. Но оказалось, что таких формул может быть несколько:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2;\ HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3;$$
$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH;\ H_2C{=}C{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH;$$
$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3.$$

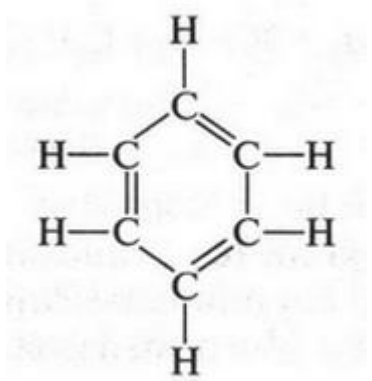
Однако вскоре все они были отвергнуты. Если вы помните, у химиков есть очень простая реакция, с помощью которой можно установить присутствие двойных или тройных связей в молекуле. Это — реакция с бромной водой. Вы уже знаете, что в этом случае непредельное соединение обесцвечивает красновато-бурый раствор бромной воды. Известна и другая качественная реакция — проба с раствором перманганата калия. И в этом случае происходит изменение цвета: слабо-розовый раствор становится бесцветным. Когда же попробовали добавить к бензолу тот или другой раствор, то никакого изменения цвета не произошло! Это означало только одно: молекула бензола не содержит ни двойных, ни тройных связей. Более того, на основании многих опытов было установлено, что все шесть водородных атомов в молекуле бензола равноценны. Из приведенных же выше структурных формул видно, что водородные атомы в них должны отличаться друг от друга: одни из них находятся при углероде с двойной связью, другие — с тройной. Это означает, что в химических реакциях они должны вести себя по-разному.

Разобраться в этих противоречиях было нелегко. Однако А. Кекуле думал о загадке бензола и днем, и ночью. И однажды...

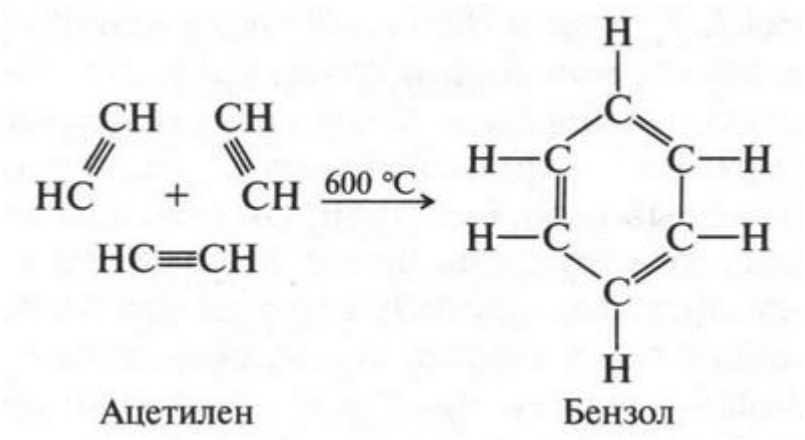
Вот что писал А. Кекуле в 1865 г.: «Я сидел и писал учебник, но работа продвигалась плохо; мои мысли блуждали где-то далеко. Я подвинул мое кресло к камину и задремал. Снова атомы запрыгали перед моими глазами. На этот раз малые группы атомов скромно оставались на заднем плане. Мой мысленный взор, обостренный повторением таких видений, мог теперь различать структуры большого размера в многочисленных пространственных формах; длинные цепи иногда тесно группировались, все они изгибались и поворачивались, подобно змеям. Но что это? Одна из змей ухватила собственный хвост, и эта фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной. Как от вспышки молнии, я пробудился... Остаток ночи я провел, обдумывая следствие моей гипотезы. Научимся мечтать, и тогда, может быть, мы постигнем истину».

Итак, цикл, кольцо! Но прежде чем окончательно написать формулу бензола, ученому нужно было многое осмыслить. Действительно, как происходит соединение шести атомов углерода в кольцо? Ведь, соединяясь друг с другом, эти атомы были бы трехвалентными. А это противоречило бы теории четырехвалентности углерода, признанной самим А. Кекуле. Ученый приходит к выводу, что оставшиеся валентности углеродных атомов объединяются в три двойные связи, которые чередуются в кольце с одинарными связями. Таким образом, эмпирическая формула C_6H_6 превратилась в структурную,

которую сейчас называют бензольным кольцом:



Это выдающееся открытие произошло в 1865 г. Вот так А. Кекуле открыл формулу бензола. Другие химики тоже пытались это сделать, но так и не смогли. Формула А. Кекуле была принята большинством химиков. Интересно, что в 1866 г. эту формулу подтвердили химики в результате одного эксперимента. Оказалось, что бензол можно получить из ацетилена. Три молекулы ацетилена превращаются в одну молекулу бензола. Формально это можно представить так: одна из трех связей в молекуле ацетилена затрачивается на образование простой связи с атомом углерода другой молекулы. Оставшиеся по две связи в трех молекулах бывшего ацетилена сохраняются, образуя шестичленный цикл с чередующимися двойными и простыми связями:



Таким образом, формула бензола, установленная А. Кекуле, наглядно отражает четырехвалентность углеродного атома. Но...

опять эта проблема с двойной связью! Мы же убедились, что бензол ни с бромной водой, ни с перманганатом калия не взаимодействует. Можно было бы вообще не обращать внимание на эти связи, считая их присутствие необходимой формальностью, но... Но ведь все гораздо сложнее. Так, было обнаружено, что при определенных условиях к бензолу иногда можно присоединить водород и хлор. В первом случае образуется предельный углеводород — циклогексан, а во втором — гексахлорциклогексан (гексахлоран):

$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12},$$

Циклогексан

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6.$$

Гексахлорцикло-гексан

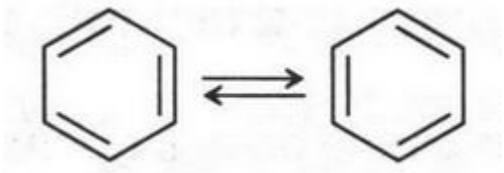
Эти реакции протекают как бы с разрывом двойных связей в молекуле бензола. Правда, таких реакций (с предполагаемым разрывом двойных связей) две, три и не более. Но они есть! Зато других реакций, которые противоречат непредельной формуле бензола, — множество.

Все это привело химиков к единственно правильной мысли: если и присутствуют в молекуле бензола двойные связи, то они какие-то особенные, непохожие на обычные. Действительно, одни ученые утверждают, что они есть, другие — что их нет. Посмотрите на эти две формулы:



(Водородные атомы можно не писать. Это сделано для удобства изображения формулы бензола. Но их обязательно нужно подразумевать.) На первый взгляд эти формулы должны принадлежать разным веществам. В одном из них два углеродных атома, с которыми связаны метальные группы, соединены двойной связью, а во втором соединении — простой. Но

оказалось, что двух таких соединений нет, а существует лишь одно — диметилбензол, который называют *орто*-ксилолом (положения 1,2; 1,3; 1,4 в бензольном кольце обозначают приставками *орто-, мета-* и *пара-).* Но опять та же загадка: формально двойная связь вроде бы существует, а на самом деле ее нет. А. Кекуле, понимая этот изъян своей формулы, предложил гипотезу, согласно которой в молекуле бензола должно происходить постоянное чередование двойных и одинарных связей. Другими словами, их место должно постоянно меняться:



В этом предположении А. Кекуле был на грани разгадки тайн молекулы бензола, но одной даже гениальной интуиции и умелых рук экспериментатора порой бывает недостаточно. Нужны были «умные» приборы, которые помогли бы ученому решить эту загадку. Но для таких приборов время еще не наступило. Поэтому спор о строении загадочного вещества — бензола — длился около 30 лет!

Вот такая история бензола. Что же мы сейчас знаем о строении молекулы этого соединения?

Физические и физико-химические методы исследования многое рассказали нам. Так, мы знаем, что молекула бензола имеет вид плоского правильного шестиугольника, а все шесть углеродных атомов и шесть водородных атомов лежат в одной плоскости, т. е. в плоскости этого шестиугольника. Оказалось, что связи между углеродными атомами равны между собой и длина их составляет 0,140 нм. Обратите внимание на эту величину. Она является средней между длинами одинарной (0,154 нм) и двойной (0,134 нм) связей. Это означает, что в молекуле бензола нет простого чередования простых и двойных связей, а существует особая — «полуторная» связь. Она является промежуточной между простой и двойной связями. Другими словами, в молекуле бензола наблюдается выравнивание одинарных и двойных связей. Вот почему все углеродные атомы в молекуле бензола равноценны и расположены друг от друга на одинаковом расстоянии. Возможно ли все это объяснить с точки зрения теории гибридизации? Давайте попробуем.

Согласно теории гибридизации все углеродные атомы в молекуле бензола находятся в sp^2-состоянии. Как известно, при

этом углеродный атом образуют три одинаковые sp^2-гибридные орбитали. Четвертая же 2*p*-орбиталь остается негибридизованной, т. е. обычной. Две из трех гибридных орбиталей одного углеродного атома, перекрываясь с такими же орбиталями двух соседних атомов углерода (справа и слева), образуют две о-связи между углеродными атомами. Третья sp^2-орбиталь, перекрываясь с 1*s*-орбиталью атома водорода, образует связь С—Н (рис. 21). Всего в молекуле бензола, как вы видите, 12 σ-связей. Что же происходит с четвертой, негибридизованной 2*p*-орбиталью?

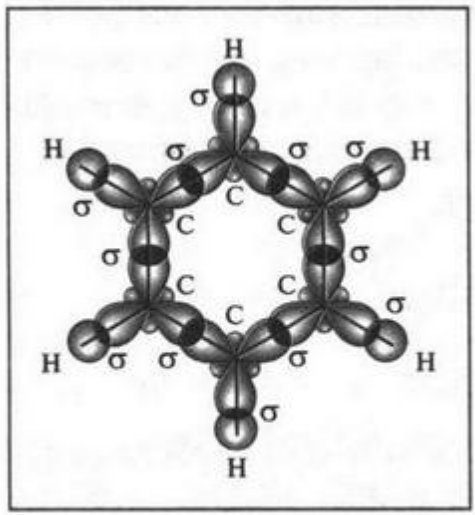


Рис. 21. Схема образования σ-связей в молекуле бензола

Вот она-то и играет основную роль в проявлении загадочных свойств бензольной молекулы. Эта орбиталь расположена перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Всего таких орбиталей шесть — по одной от каждого углеродного атома. Перекрываясь «боками» друг с другом, эти орбитали создают единую π-электронную систему, общую для всех углеродных атомов бензольного кольца (рис. 22).

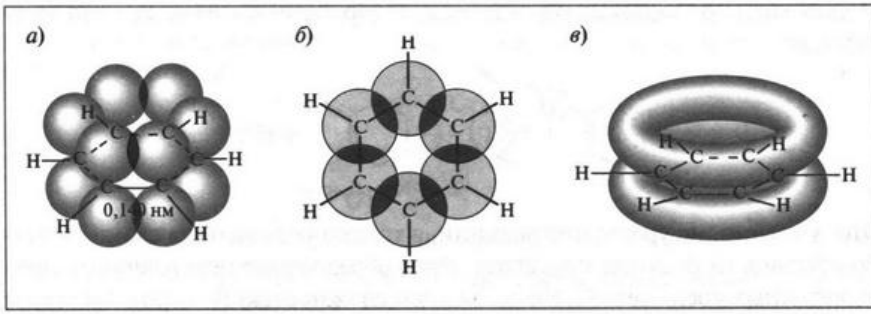


Рис. 22. **Перекрывание негибридизованных 2*p*-орбиталей в молекуле бензола: *а* — вид сбоку; *б* — вид сверху; *в* — равномерное распределение π-электронной плотности (над плоскостью и под плоскостью бензольного кольца)**

Такая система очень похожа на два «бублика», расположенных сверху и снизу кольца. Если такие «бублики» представить в виде вполне съедобных бубликов, то, положив между ними шестиугольник из сыра, получим аппетитный бутерброд, который и будет моделью молекулы бензола. Вот так образуется та особая химическая связь между углеродными атомами в молекуле бензола, которую называют *ароматической связью*. Все это означает, что молекула бензола — вовсе не циклогексатриен (соединение с тремя строго фиксированными двойными связями), как изображает ее формула А. Кекуле, а система с равномерным распределением π-электронного облака, т. е. со свободным перемещением π-электронов по всему шестичленному кольцу. Чтобы приблизиться к более точному изображению структурной формулы молекулы бензола, мы в шестиугольник впишем окружность или пунктирную линию, которые будут нам показывать равномерное распределение π-электронной плотности.



Объемную модель молекулы бензола можно увидеть на рисунке 23.

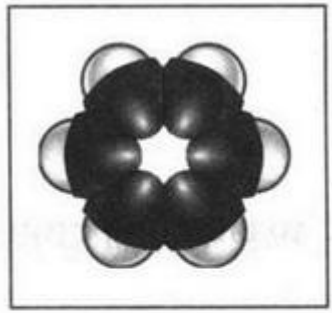


Рис. 23. **Объемная модель молекулы бензола**

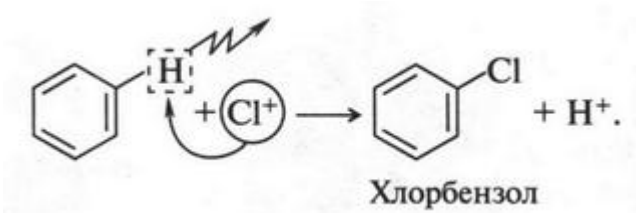
π-электроны, взаимодействуя друг с другом, придают молекуле бензола особые свойства, которые отличают ее от молекул углеводородов с изолированными двойными связями. Эти свойства бензола и его производных называют *ароматичностью.*

Особенностью ароматических соединений является легкость замещения водородных атомов кольца на другие атомы или группы атомов. Однако эта «легкость» проявляется прежде всего в том случае, когда бензол взаимодействует с положительно заряженными частицами (катионами). Приведем наиболее известные реакции такого замещения.

Реакции галогенирования (взаимодействие с галогенами). Например, реакция хлорирования начинается с образования хлор-катиона под влиянием катализатора (хлорида железа):

$$Cl{-}Cl + FeCl_3 \longrightarrow FeCl_4^- + Cl^+.$$

Положительно заряженная частица (хлор-катион) атакует молекулу бензола:



Это, конечно, не уравнение реакции, а только упрощенная схема. В действительности реакция протекает через образование

неустойчивых промежуточных соединений. Но в связи со сложностью их строения мы не будем о них говорить. Скажем только, что между атомом углерода бензольного кольца и атомом хлора химическая связь устанавливается за счет пары электронов, которая осталась у углеродного атома после отщепления от него водородного атома в виде протона. Этот протон, взаимодействуя с $FeCl^-_4$, снова образует $FeCl_3$ (катализатор):

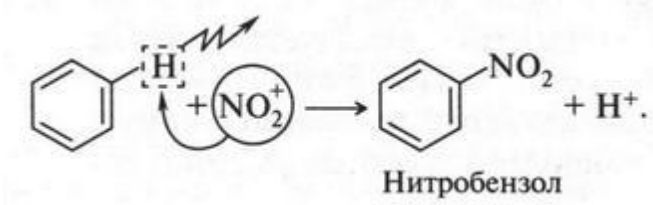
$$FeCl_4^- + H^+ \longrightarrow FeCl_3 + HCl.$$

Так образуется хлорбензол.

Реакция нитрования (взаимодействие с азотной кислотой). В этой реакции на бензол действуют «нитрующей смесью» — смесью концентрированных азотной и серной кислот. Эти кислоты образуют не простую смесь, а, взаимодействуя между собой, дают несколько ионов:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-.$$

Один из этих катионов — ион нитрония NO^+_2 — атакует молекулу бензола (приводим опять условную схему):



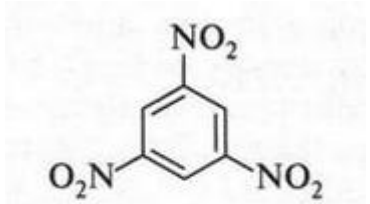
Нитробензол

Уходящий протон связывается с анионом HSO^-_4:

$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4.$$

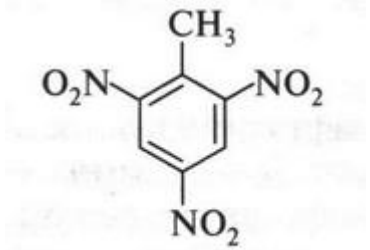
В результате образуется снова серная кислота, которая в этой реакции является катализатором. Вот так получается *нитробензол.*

Если нитрование проводить при нагревании (100-110 °С), то образуется 1,3,5-тринитробензол — соединение с тремя нитрогруппами в бензольном кольце.



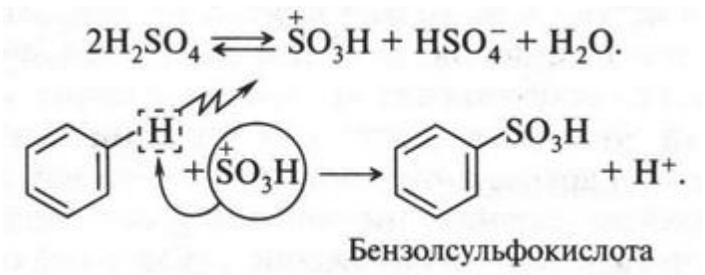
1,3,5-Тринитробензол

Правда, этот продукт получается с очень низким выходом (иначе его получается мало). Поскольку, как было обнаружено, такой продукт — идеальное бризантное взрывчатое вещество, то во время Второй мировой войны многие химики стали искать более подходящие условия его получения. Однако эти попытки не увенчались успехом. Но тут опять неожиданно открыли, что при нитровании толуола продукта получается больше и он также, как и 1,3,5-тринитробензол, обладает взрывчатым свойством. Этот продукт (2,4,6-тринитротолуол) назвали *тротилом,* или *толом.*



2,4,6-Тринитротолуол

Реакция сульфирования (реакция с серной кислотой). Концентрированная серная кислота при нагревании взаимодействует с бензолом, образуя *бензолсульфокислоту.* При этом на бензол действует сульфониевый ион — S^+O_3H, который образуется в результате равновесия:



Бензолсульфокислота

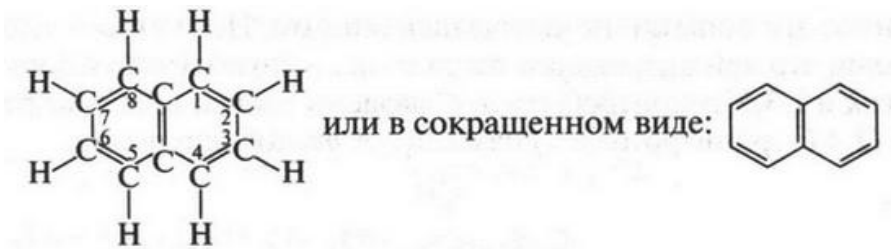
Уходящий протон соединяется затем с бисульфат-ионом, давая снова серную кислоту:

$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4.$$

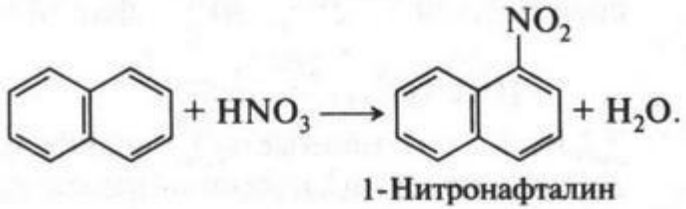
Все эти производные бензола — ценные химические вещества. Как мы увидим в дальнейшем, многие из них нашли широкое применение.

4.4. Бензольные кольца вместе и врозь

В 1819 г. в каменноугольной смоле было обнаружено бесцветное кристаллическое вещество, которое английский химик Джон Кидд (1780-1851) спустя два года назвал *нафталином* (от слова *нафта* — летучая часть нефти). Состав нафталина был установлен в 1858 г. русским химиком Александром Абрамовичем Воскресенским (1809-1880). Эмпирическая формула этого вещества оказалась такой: $C_{10}H_8$. Для установления его структурной формулы потребовалось еще десять лет. Заслуга в этом принадлежит двум немецким химикам — Э. Эрленмейеру и К. Требе (1841-1927). В результате проведенных исследований оказалось, что молекула нафталина состоит из двух бензольных колец, соединенных вместе:



Сегодня мы знаем о нафталине многое. Так, химики относят его к ароматическим соединениям. Это связано с тем, что его десять 2*p*-орбиталей, взаимно перекрываясь друг с другом, образуют единое π-электронное облако (кстати, две 2*p*-орбитали являются общими для двух колец). Однако рентгеноструктурный анализ, проведенный в 1951 г., показал, что в молекуле нафталина (в противоположность бензолу) углерод-углеродные связи несколько различаются между собой по длине. Поэтому π-электронная плотность в его молекуле менее выравнена, чем в молекуле бензола. Все это сказалось и на химических свойствах нафталина. Нафталин может вступать не только в реакции замещения, как бензол, но и в реакции присоединения. Есть еще одна особенность нафталина, которая отличает его от бензола: его водородные атомы немного отличаются друг от друга. Это проявляется в том, что одни из них сравнительно легко замещаются на другие атомы или группы атомов, а другие — труднее. Так, при галогенировании, нитровании и сульфировании заместитель становится прежде всего в положение 1 (или то же самое 4, 5, 8):



1-Нитронафталин

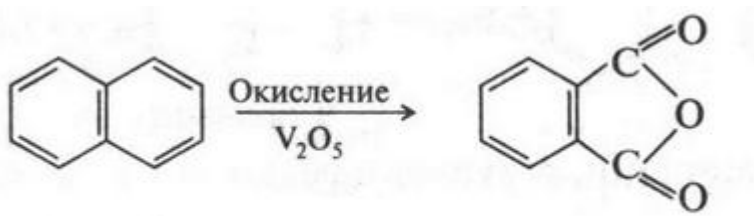
Менее равномерное распределение π-электронной плотности делает нафталин более «непредельным» (менее ароматичным), чем бензол. Поэтому он вступает также и в реакции присоединения и окисления. Например, при восстановлении нафталина (присоединение атомов водорода) образуются два продукта — *тетралин* и *декалин.*



Тетралин Декалин

Эти продукты используют в качестве растворителей жиров.

При окислении нафталина образуется *фталевый ангидрид.*



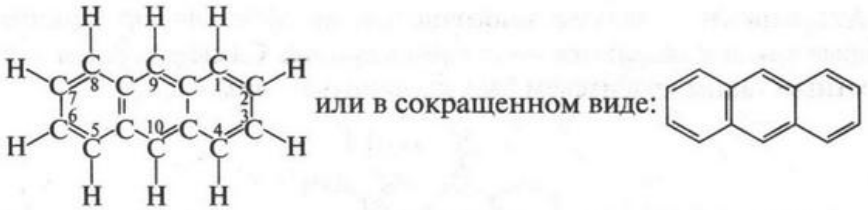
Фталевый ангидрид

Его применяют для получения полимеров, красителей и лекарственных препаратов.

Еще совсем недавно нафталин в быту использовали в качестве средства против моли. Нафталиновый запах в платяном шкафу хорошо знаком людям старшего поколения. Одежду и особенно меховые изделия обрабатывали нафталином (нафталин легко испаряется, и его пары отпугивают моль, но не уничтожают). Однако, как установили, нафталин не такой уж безобидный препарат и для человека. Поэтому использование нафталина с этой целью было запрещено в нашей стране еще в 1988 г. Вместо нафталина сейчас используют более безопасные

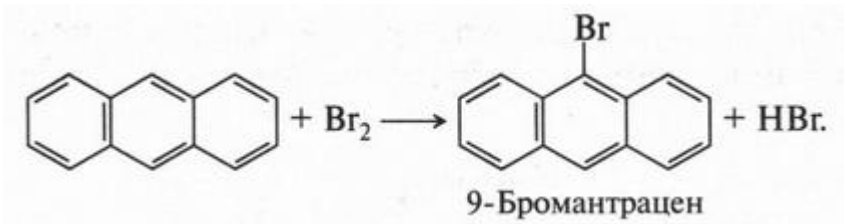
для человека средства.

Если к молекуле нафталина «приклеить» еще одно бензольное кольцо, то получим другое соединение — *антрацен.*

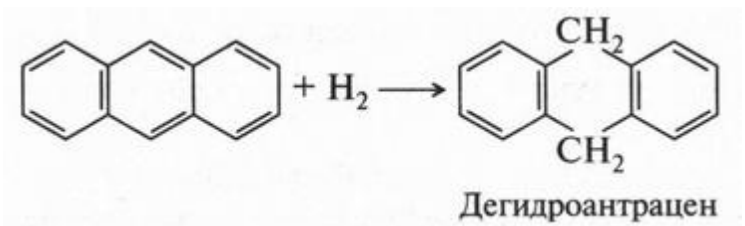


Антрацен (от греч. *антракс* — уголь) был обнаружен в 1857 г. в продуктах перегонки каменноугольной смолы русским химиком Юлием Федоровичем Фрицше (1808-1871). Он же определил и его состав, который отвечал эмпирической формуле $C_{14}H_{10}$.

Антрацен обладает ароматическими свойствами, однако они выражены еще в меньшей степени, чем у нафталина (а тем более у бензола). Это связано, как и в случае нафталина, с неодинаковыми длинами углерод-углеродных связей в молекуле. Поэтому антрацен может вступать не только в реакции замещения, но и присоединения и окисления. В этих реакциях наиболее активными водородными атомами являются те, которые связаны с углеродными атомами 9 и 10. Именно туда направляются заместители при реакциях замещения. Например:

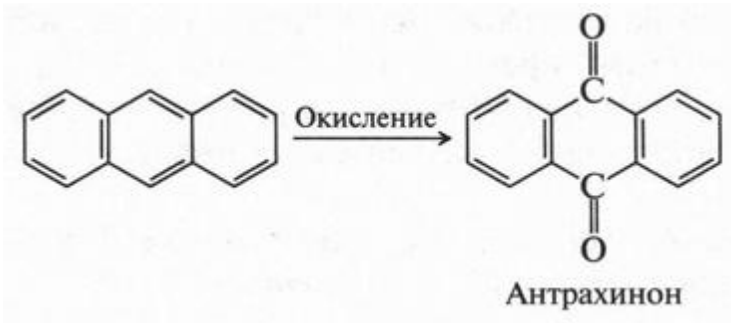


Антрацен, как и нафталин, вступает в реакции восстановления.



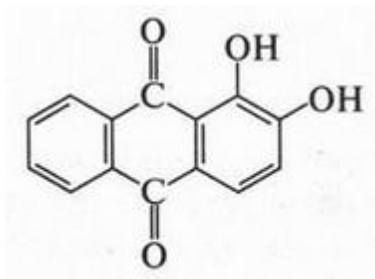
При окислении антрацена образуется соединение с двумя

карбонильными группами — *антрахинон.*



Антрахинон

Антрахинон — основа многочисленных органических красителей, которые так и называются — *антрахиноновые.* Самым первым и давно известным таким красителем был знаменитый *ализарин.*

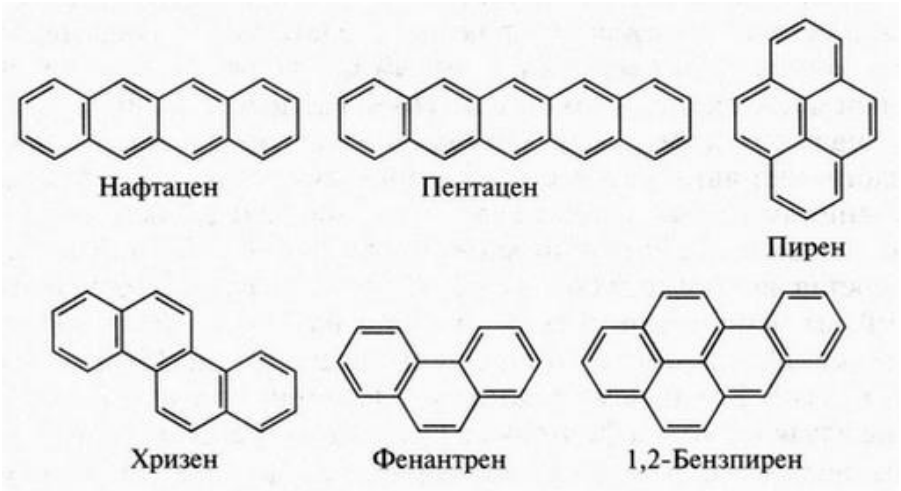


Ализарин

Этот краситель в древности выделяли из корней марены, которую для этих целей выращивали на побережье Средиземного моря. Даже трудно представить, сколько нужно было переработать этих растений, чтобы получить несколько граммов красителя! Естественно, что его цена была очень высокой и он не мог широко использоваться для промышленных целей. Вот если бы удалось получить ализарин синтетическим путем! Но в то время это было еще мечтой. И только в 1868 г. немецкие химики К. Гребе и К. Либерман (1842-1914) сообщили о том, что они знают, как устроен этот краситель, и даже получили его в лаборатории. Об этом заявил К. Гребе на заседании Химического общества в начале 1869 г., а уже через два года синтетический краситель поступил в продажу. Он был чище и качественнее природного, но, главное, — намного дешевле. В настоящее время этот краситель используется мало. Зато широко применяются другие производные антрахинона, которые более качественно окрашивают ткани в многочисленные цвета. Но об этом мы

расскажем в другом разделе этой книги.

Итак, существуют соединения с двумя и тремя бензольными кольцами. Однако химикам знакомы еще более сложные ароматические углеводороды. Например, некоторые высококипящие фракции каменноугольной смолы содержат ароматические углеводороды, молекулы которых состоят из четырех, пяти, шести и более бензольных колец. Такие соединения сокращенно называют *полициклическими ароматическими углеводородами* (ПАУ). Вот некоторые из них:



Известны и другие ПАУ. Многие из них образуются в качестве побочных продуктов при термической переработке органических веществ, а также при сжигании различного топлива (газа, нефти, угля, дров и т. д.). С одной стороны, ПАУ — многообещающие источники самых разнообразных органических соединений, а с другой — могут таить в себе грозную опасность. Еще в 1914 г. японские химики обнаружили, что если к коже подопытных животных на продолжительное время приложить некоторые ПАУ, то можно вызвать злокачественные опухоли. Такие вещества стали называть *канцерогенами* (от лат. *cancer* — рак). К таким соединениям относят в первую очередь 1,2-*бензпирен* — углеводород, молекула которого состоит из пяти сконденсированных бензольных колец. Это один из самых опасных канцерогенов, которые мы знаем.

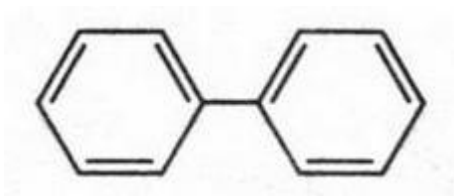
1,2-бензпирен был выделен из каменноугольной смолы в 1963 г., а несколько позже был обнаружен в табачном дыме. Известно, что существует прямая связь между курением и раком легких у курильщиков. Это заболевание в последнее время особенно распространено в связи с увеличением числа людей,

особенно молодых, попавших в зависимость от папиросы...

Много разнообразных ПАУ встречается в саже и копоти, оседающих в дымоходах, коптильных камерах (рыбокоптильные и колбасные предприятия), выхлопных трубах автомобилей и мотоциклов. Особую осторожность нужно соблюдать при работе с сажей, которую в огромных количествах используют в качестве наполнителей (производство автомобильных покрышек и некоторых пластмасс). ПАУ встречаются везде, где имеют дело с дымом. Таят в себе опасность всевозможные костры, в которых сгорают мусор, осенние листья, старая трава, изделия из резины и пластмассы, старые кино- и фотопленки и т. д. Огромный урон здоровью наносят постоянно тлеющие городские свалки. Даже небольшой костер на опушке леса, на берегу реки, который так любят разводить туристы и отдыхающие, является источником ПАУ. Расположившись около него, люди дышат опасным дымом. Но самую большую опасность для человека представляет автомобиль с его выхлопными газами, которые являются источником всевозможных ПАУ, в том числе и 1,2-бензпирена. Вдумайтесь в такой факт: общий мировой выброс 1,2-бензпирена в атмосферу составляет более 5000 т в год... Даже в продуктах сгорания метана, который вы используете в газовой плите на кухне, обнаружены очень высокие концентрации этого страшного вещества (до 18 мг на 1 м^3 сгоревшего газа!). Вот почему важно, чтобы метан сгорал в плите полностью, не давая копоть, а форточка в кухне была всегда открытой.

Мы познакомились с органическими соединениями, в молекулах которых бензольные кольца имеют общую грань (т. е. два и более углеродных атомов являются общими для колец). Такие соединения называются, как известно, *конденсированными.* Если же бензольные кольца связаны друг с другом обычной ковалентной связью, то это уже другие соединения — *неконденсированные.* Рассмотрим некоторые из них.

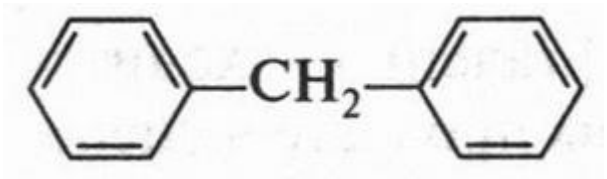
Самое простое соединение этого типа — *дифенил.*



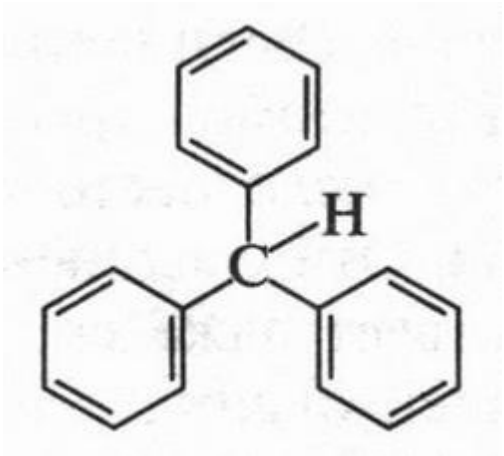
Дифенил получают пиролизом бензола (750-800 °С). В органической химии хорошо известны его многочисленные производные.

Если в молекуле дифенила бензольные кольца разделить

одной группой CH_2, то получим другое вещество — *дифенилметан.*

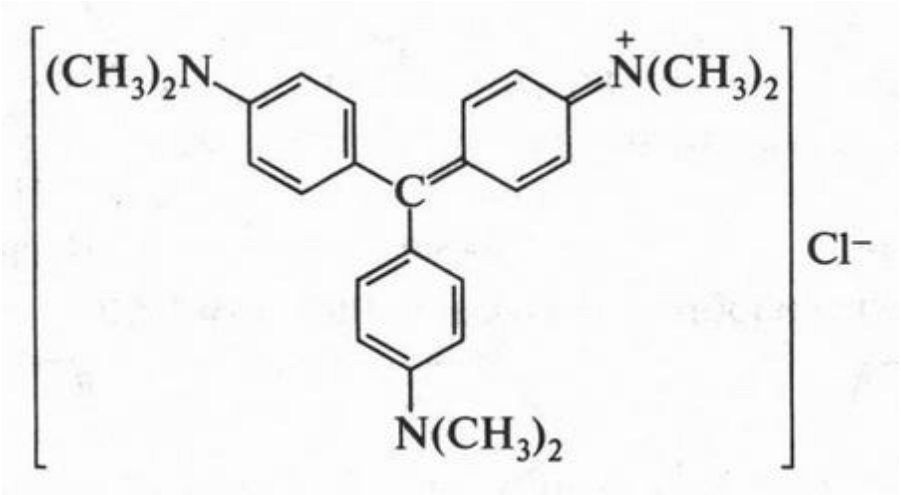


В его молекуле два бензольных кольца соединены с одним углеродным атомом. Если с этим атомом связать три бензольных кольца, то получим *трифенилметан*, молекула которого напоминает трехлопастный пропеллер.



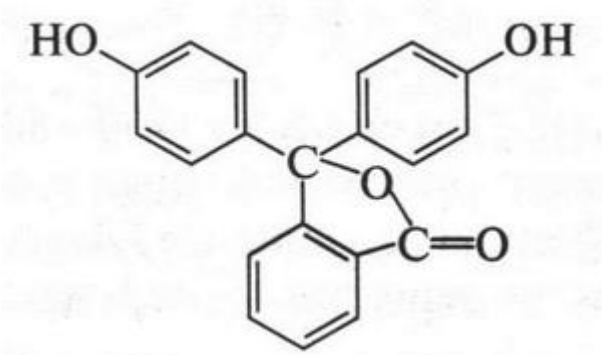
Бензольные кольца в такой молекуле не находятся в одной плоскости, а несколько развернуты относительно друг друга. Иначе водородные атомы в ортоположениях бензольных колец будут мешать друг другу.

Трифенилметан является основой многочисленных красителей, которые называются *трифенилметановыми.* Перед вами формула одного из них.



Это — кристаллический фиолетовый. Молекула красителя состоит из двух частей — большого катиона и маленького аниона. Следовательно, этот краситель представляет собой соль. В катионе вы без труда узнаете структуру трифенилметана, который является основой этого красителя.

А вот еще пример. Каждому школьнику известен индикатор на щелочь *фенолфталеин.*



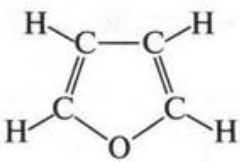
В основе молекулы фенолфталеина находится также трифенилметан. Об этих и других красителях вы прочтете в специальном разделе.

4.5. Циклы с разными атомами

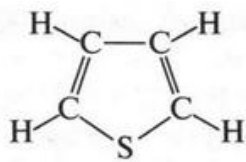
Существуют ли циклические соединения, которые состоят не только из углеродных атомов, но и из атомов других элементов? Оказывается, не только существуют, но их число настолько велико, что назвать его точно весьма затруднительно. Эти соединения химики-органики называют *гетероциклами.* Существует даже специальный раздел органической химии, который посвящен химии гетероциклических соединений.

В зависимости от величины цикла эти соединения делят на пятичленные и шестичленные.

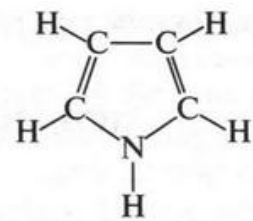
Из пятичленных гетероциклов хорошо изучены *фуран, тиофен* и *пиррол.*



Фуран



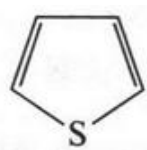
Тиофен

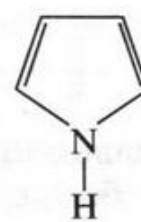


Пиррол

Их формулы можно изображать в сокращенном виде.

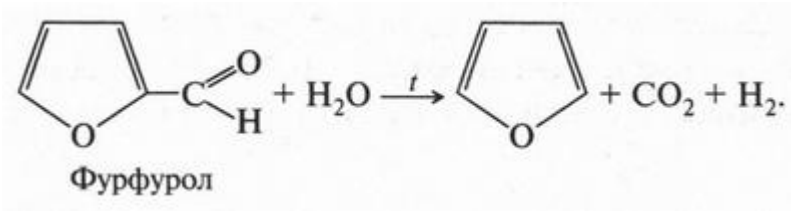






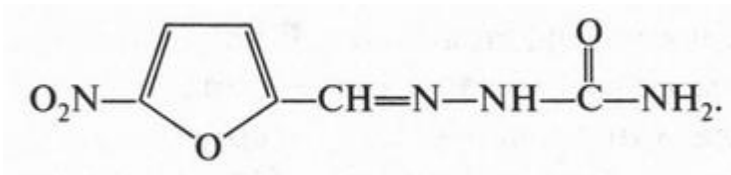
Различаются эти гетероциклы атомом элемента, который входит в состав цикла. Рассмотрим эти соединения.

Фуран был открыт в 1870 г. учеником Ф. Вёлера — Генрихом Лимприхтом (1827-1909) при перегонке бариевой соли пирослизевой кислоты с натронной известью. Кстати, этот способ пригоден и сейчас. Можно синтезировать фуран из фуранового альдегида — *фурфурола* (также в присутствии натронной извести):

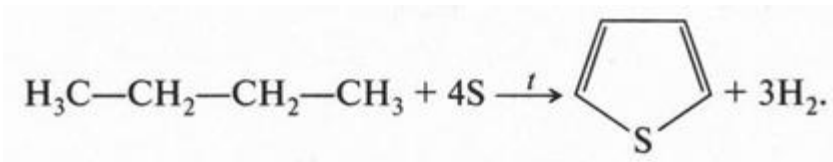


Фурфурол

Фуран — жидкость с т. кип. 31 °С, нерастворима в воде. Это очень активное органическое соединение, и поэтому у него имеется довольно много различных производных. Многие из них находят широкое применение. Например, фурфурол применяется в качестве растворителя, в производстве полимеров, лекарственных препаратов. Так, хорошо известны фурфуролацетоновые полимеры, которые нашли применение в строительстве. На их основе готовят полимербетон, а также полимерные замазки (мастики), обладающие высокой механической прочностью и стойкостью к коррозии. Особенно они хороши для защиты бетонных строительных конструкций. На основе фурфурола синтезированы многие лекарственные препараты нитрофуранового ряда (*фурацилин, фуразолидон, фурадонин* и др.). Вот молекула известного всем фурацилина:



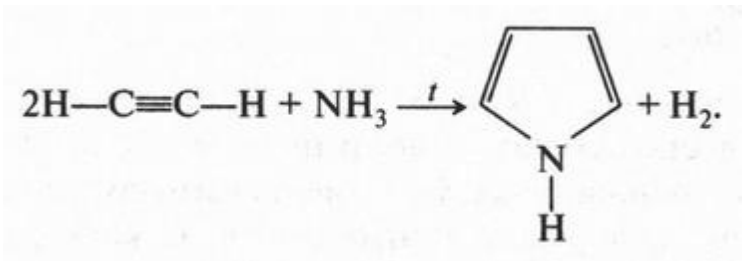
Другой пятичленный гетероцикл — тиофен — был открыт в 1883 г. немецким химиком Виктором Майером (1848-1897). Тиофен — жидкость с т. кип. 84 °С, нерастворима в воде. В промышленности тиофен получают нагреванием смеси бутана и серы:



Химия тиофена развивалась настолько быстро, что уже в 1888 г. В. Майер опубликовал монографию, полностью посвященную этому гетероциклу. Особый интерес к тиофену возник, когда стало известно, что его некоторые производные обладают противовоспалительным действием. Оказалось также, что

тиофеновое кольцо входит в состав витамина *биотин* (витамин Н), недостаток которого вызывает замедление роста организма.

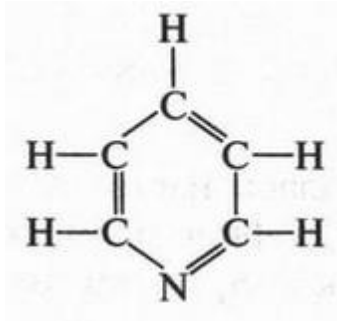
Однако наибольшее значение имеет пиррол, открытый в 1834 г. немецким химиком Фридлибом Фердинандом Рунге (1795-1867) в каменноугольной смоле. Формула пиррола была установлена А. Байером в 1870 г., а через семь лет это соединение уже было синтезировано английским химиком Джеймсом Дьюаром (1842-1923). Для этого он пропускал пары аммиака и ацетилена через раскаленную трубку:



В настоящее время пиррол выделяют из каменноугольной смолы или получают взаимодействием ацетилена с формальдегидом и аммиаком.

Пиррол — бесцветная жидкость с т. кип. 131 °С, нерастворима в воде. Пиррольные кольца образуют основу многих биологически важных пигментов животного и растительного происхождения (например, пигментов крови, зеленых частей растений, желчи, а также витамина B_{12}). В состав этих пигментов входят особые вещества — *порфирины,* в молекулах которых находится система, содержащая четыре пиррольных кольца. Порфирин крови называется *гемом.* В нем четыре пиррольных кольца связаны атомом железа. В растениях содержится другой порфирин — *хлорофилл*, в котором пиррольные кольца связаны с атомом магния. Более сложное строение имеет витамин B_{12}. Однако и в его молекуле содержится система из четырех пиррольных колец, которые с атомом кобальта образуют комплекс.

Если в молекуле бензола один углеродный атом заменить атомом азота, то получим шестичленный гетероцикл — *пиридин.*



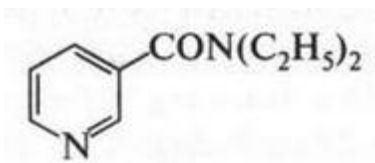
Пиридин — бесцветная жидкость с сильным и неприятным запахом, кипящая при 115,6 °С. Из-за этого запаха пиридин добавляют в технический этиловый спирт, чтобы отбить охоту использовать его не по назначению. Такой спирт называется *денатуратом.*

Впервые пиридин был открыт в 1847 г. Томасом Андерсоном (1819-1874) в костяной смоле (продукте сухой перегонки костей). Только спустя 30 лет этот продукт был синтезирован английским химиком Уильямом Рамзаем (1852-1916) из ацетилена и синильной кислоты при сильном нагревании.

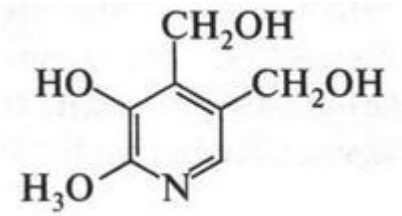


В настоящее время основным источником получения пиридина служит каменноугольная смола.

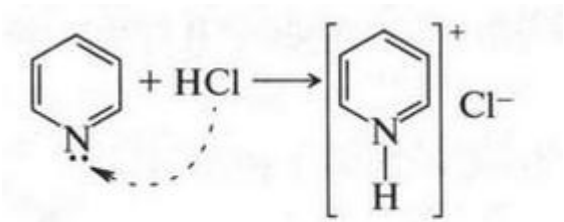
Пиридин используют в органическом синтезе для получения пестицидов, лекарственных средств и других продуктов. Применяют его и как растворитель. Из лекарственных препаратов, содержащих пиридиновый цикл, хорошо известен *кордиамин.* Его применяют при расстройствах кровообращения.



Для нормальной деятельности центральной нервной системы необходим витамин B_6 (пиридоксин). В его молекуле вы также видите пиридиновое кольцо.



На первый взгляд может показаться странным, если мы отнесем фуран, тиофен, пиррол и пиридин к ароматическим соединениям. Казалось бы, что может быть общего между ними и бензолом! Однако не следует спешить с выводами. Действительно, молекулы этих гетероциклов являются плоскими, как и молекула бензола. Более того, эти соединения содержат также шесть π-электронов. Но и тут нет ничего удивительного. Эта сумма складывается из π-электронов двойных связей и «взноса» гетероатомов, которые предоставляют в общее пользование еще по два электрона. Это касается пятичленных гетероциклов. Правда, пиридин немного отличается от своего пятичленного «собрата» — пиррола. Если атом азота в молекуле пиррола отдает в общее пользование два электрона, то пиридиновый азот — только один электрон. Остальные два электрона расположены на орбитали, которая обращена наружу от цикла. Поэтому пиридин, в отличие от пиррола, легко образует соль с кислотой. Пара электронов, которая расположена снаружи цикла, связывает протон кислоты.

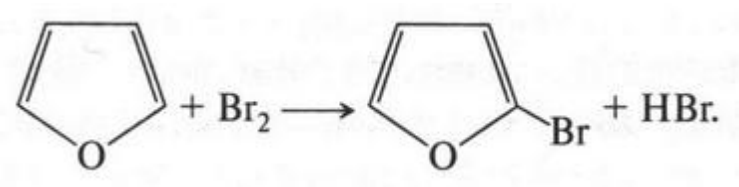


Хлорид пиридиния
(соль)

В то же время пиррол не может образовать соль с кислотой, так как у него пара электронов на атоме азота вместе с электронами двойных связей «размазана» по всему циклу. Кроме того, пиррол, как и фуран, вообще «боится» кислот. Кислоты разрушают кольца этих гетероциклов. Более устойчив в этом отношении тиофен. По сравнению с фураном и пирролом он обладает более выраженными ароматическими свойствами.

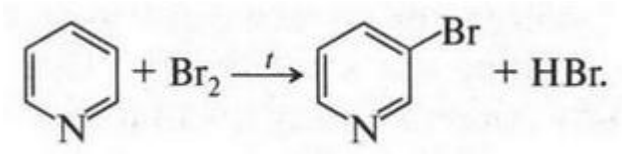
Фуран, тиофен и пиррол, как и бензол, вступают в реакции

замещения. Например:



При этом заместитель (в данном случае — атом брома) становится при углероде, расположенном рядом с гетероатомом.

Пиридин также вступает в эти реакции, но с большим трудом (при очень жестких условиях). Заместитель располагается у второго от гетероцикла углеродного атома:



Теперь ясно, почему эти соединения химики отнесли к ароматическим веществам?

Глава 5
О веществах с гидроксильной группой

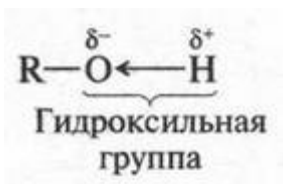


5.1. Спирты, они же — алкоголи

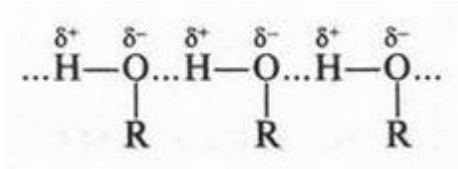
Давайте поговорим о веществах, в молекулах которых содержится группа, состоящая из атомов кислорода и водорода. Такая группа называется гидроксильной. Химики хорошо знают эту группу — она входит в состав очень распространенного на Земле вещества — воды. Но, оказывается, не только вода является обладателем гидроксила. Существует множество и других веществ, в молекулах которых имеется эта группа. Например, ее содержат спирты, фенолы, нафтолы, карбоновые кислоты и другие соединения. Своим присутствием она объединяет эти несхожие вещества, но в то же время и отличает от тех, которые не содержат эту группу. Например, метан в воде не растворяется, а его гидроксильное производное — метиловый спирт CH_3OH в воде растворяется очень хорошо. Т. кип. газа метана —161,5 °С, а т. кип. метилового спирта — +64,7 °С. Разница существенная — более 226 °С! Оказывается, во всем «виновна» гидроксильная группа.

В чем же ее «вина»?

Было установлено, что молекулы веществ, содержащие эту группу, как бы «слипаются» друг с другом. Чтобы отделить их, требуется значительная энергия. А вот молекулы метана, не содержащие «липких» групп, легко разлетаются в разные стороны. Почему же гидроксильные группы придают молекулам спирта такую необычную «липкость»? Дело в том, что в гидроксильной группе электронная плотность смещена в сторону кислородного атома (атом кислорода — более электроотрицательный элемент, и он оттягивает электроны в свою сторону). В результате на атомах кислорода и водорода появляются частичные заряды δ^- и δ^+.



Благодаря этим зарядам (они, как видите, противоположны друг другу) гидроксильные группы притягиваются одна к другой:

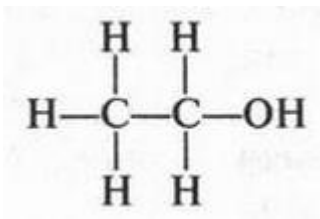


Возникшую связь между молекулами спирта называют *водородной связью* и обозначают тремя точками. Эта связь очень слабая, в 20 раз слабее обычной ковалентной связи, но она играет огромную роль. Так, благодаря этой связи существуют такие вещества, как белки, нуклеиновые кислоты и другие, которые входят в состав нашего организма.

Самыми известными органическими соединениями с гидроксильной группой являются *спирты (алкоголи)*. В молекулах этих веществ гидроксильная группа связана с углеводородным радикалом.

$$R—OH$$

Поскольку радикалы могут быть различными, то и спирты бывают разными. Мы же начнем разговор с самого известного спирта — *этилового (этанола)*.



Эту формулу можно писать более сокращенно: $H_3C—CH_2OH$ или совсем кратко — C_2H_5OH. Теперь ясно, почему этот спирт называют этиловым: гидроксильная группа связана с этильным радикалом ($C_2H_5—$).

История этилового спирта теряется в глубине веков. Более чем за четыре тысячи лет до нашей эры древние народы Средиземноморья умели делать опьяняющий напиток — вино, сбраживая виноградный сок. Такой процесс сейчас называют *брожением*. Он состоит в том, что в фруктовые соки, стоящие продолжительное время на воздухе, попадают микроорганизмы, которые способны питаться содержащимся в соке сахаром. При этом они превращают сахар в спирт, а выделяющуюся энергию используют для своего размножения и роста. Перебродивший виноградный сок называется вином.

Однако прошло достаточно много времени, прежде чем химики научились выделять из вина винный спирт (т. е. чистый этиловый спирт). Впервые это проделали в Италии в XI в. Вино нагревали в реторте до кипения, а потом охлаждали образующиеся пары, пропуская их через согнутую в спираль медную трубку. Эта трубка играла роль холодильника, и ее часто опускали в бочку с водой.

В средние века люди считали этиловый спирт одним из сильнейших лекарственных средств и поэтому называли его «жизненной водой» *(aqua vitae)*. Знаменитый немецкий врач и естествоиспытатель Теофраст Парацельс (1493-1541) — первый, по словам А. И. Герцена, «профессор химии от сотворения мира», назвал этиловый спирт *алкоголем* (от араб. alkohol{Хотя слово «алкоголь» взято из арабского языка, сами арабы называют этиловый алкоголь английским словом «спирт».} — тонкий порошок). В XIX в. это название по предложению Й. Берцелиуса было распространено на весь класс спиртов.

Долгое время химики не могли установить эмпирическую формулу этилового спирта, хотя еще в 1780 г. А. Лавуазье определил, что «жизненная вода» состоит из углерода, водорода и кислорода. Наконец, в 1833 г. эта формула была установлена, и заслуга в этом принадлежит Й. Берцелиусу.

Этиловый спирт — бесцветная жидкость со слабым, но характерным спиртовым запахом, кипящая при температуре 78,3 °С. Обычно в химических лабораториях используют 96%-й спирт (4% воды очень трудно извлечь из спирта). Такой спирт называется *ректификатом*. Если же спирт продолжительное время кипятить на водяной бане со свежепрокаленным оксидом кальция (при этом используют специальный холодильник, чтобы спирт не испарился. Кстати, такой холодильник изобрел Ю. Либих), то получают «абсолютный» этиловый спирт. Он содержит всего 0,5% воды. Этот спирт жадно поглощает влагу даже из воздуха и превращается в обычный ректификат.

Этиловый спирт можно получать различными способами. Об одном из них — брожении виноградного сока — мы уже говорили. Добавим, что подвергаться брожению могут и другие пищевые продукты, содержащие сахаристые вещества (например, крахмал). С этой целью чаще всего используют зерно, реже — овощи (картофель, сахарную свеклу), фрукты. При этом добавляют специальные ферменты, например дрожжи. Химический процесс, который называется *спиртовым брожением*, кратко можно записать так:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Глюкоза — Этиловый спирт

Полученный этим способом этиловый спирт называют *пищевым* или *винным спиртом.*

Для получения этилового спирта можно использовать даже древесину. Содержащуюся в ней целлюлозу подвергают гидролизу и получают глюкозу, а из глюкозы — спирт. Такой спирт называется *гидролизным.* Этот способ очень выгодный. Действительно, из 1 т древесины можно получить до 200 л этилового спирта. Этим можно сэкономить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

Для получения этилового спирта используют и синтетические способы. Как известно, этилен в присутствии катализатора (концентрированная серная или фосфорная кислота) присоединяет воду и превращается в этиловый спирт:

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$$

Этиловый спирт используют во многих отраслях промышленности, но особенно в химической. Он незаменим при производстве синтетического каучука, уксусной кислоты, пороха, пластмасс. Кроме того, этиловый спирт — прекрасный растворитель для многих веществ, особенно органических. Без этилового спирта не обходится медицина. Его антисептические свойства хорошо известны всем. Однако необходимо сказать и о том, что этиловый спирт используют для приготовления алкогольных напитков. Вот тут мы должны сделать небольшое, но важное отступление. Известно, что этиловый спирт — сильный наркотик. Попадая в организм, он быстро всасывается в кровь и приводит его в возбужденное состояние, при котором человеку трудно контролировать свои поступки. Так, потребление алкогольных напитков часто является причиной тяжелых дорожно-транспортных аварий, несчастных случаев на производстве и бытовых преступлений. Об этом мы читаем в газетах, видим по телевидению, слышим по радио. Нередко наблюдаем это в повседневной жизни. Сколько трагедий, несчастий, слез из-за нескольких рюмок выпитой водки! Нужно отметить, что спирт опасен в любой концентрации (вино, настойка, пиво). Особенно вреден алкоголь для молодежи, не говоря уже о детях и подростках. Алкоголь обладает коварным

свойством: с маленьких доз начинается привыкание организма к алкоголю. Это, как известно, заканчивается тяжелой и трудноизлечимой болезнью — алкоголизмом.

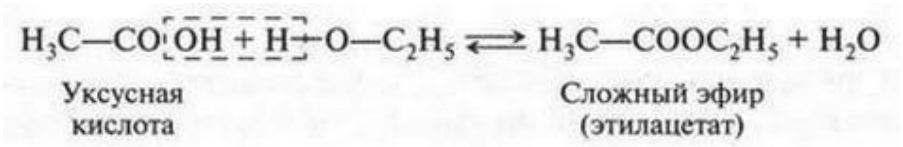
Но этиловый спирт — не только наркотик, но и яд. Спирт действует на организм в целом. Он вызывает тяжелые заболевания нервной и сердечно-сосудистой системы. Страдает также желудочно-кишечный тракт. Особенно разрушает он печень — естественную «биофабрику», очищающую, в частности, организм от алкоголя. Установлено, что скорость такого очищения довольно мала: за один час печень может переработать не более 10 мл спирта, окисляя его в конечном счете до CO_2 и воды. Этот процесс идет через образование промежуточных продуктов — уксусного альдегида и уксусной кислоты. Разумеется, что значительное количество спирта еще долго «гуляет» по организму, разрушая печень, желудок, кишечник, сердце и особенно — мозг. Вот что писал по этому поводу профессор И. А. Сытинский — видный специалист-биохимик, исследовавший действие алкоголя на организм: «Алкоголь — специфический нервный яд. Хорошо растворяясь в жирах, которыми особенно богата ткань головного мозга, он накапливается в мозге в больших количествах, чем в других органах».

Какими же химическими свойствами обладают спирты? Сразу же отметим, что эти свойства определяются в первую очередь гидроксильной группой. Как мы уже знаем, эта группа частично поляризована, т. е. электронная плотность смещена в сторону кислородного атома. Поэтому связь водородного атома с атомом кислорода несколько ослаблена. Этот водородный атом намного «кислее», чем в молекуле ацетилена. Но это не означает, что водородный атом может оторваться от молекулы спирта. Иначе бы спирт обладал кислотными свойствами. Но спирты — не кислоты, а нейтральные вещества. Даже обычная вода «кислее» спиртов! Но все же водородный атом в гидроксильной группе можно заместить на металл, но не на любой, а на очень активный, например на натрий:

$$2C_2H_5—OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5—ONa + H_2$$

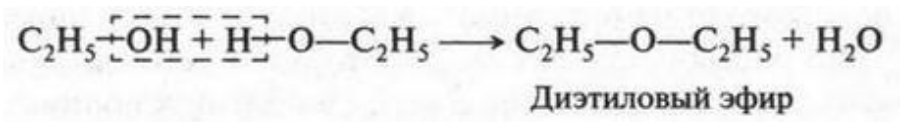
Такой продукт замещения называется *алкоголятом натрия.* Конечно, теоретически можно рассматривать этот продукт как «соль» спирта. Но только теоретически. Ведь спирты, еще раз повторяем, нейтральные вещества, а не кислоты. Более того, спирты даже способны взаимодействовать с кислотами —

органическими и неорганическими:



Реакция взаимодействия спиртов с кислотами, в результате которой образуются сложные эфиры, называется *реакцией этерификации.* Такие реакции идут «туда-сюда»: при взаимодействии кислоты со спиртом образуется *сложный эфир*, а при действии на него водой получаются снова исходные вещества — кислота и спирт. Поэтому такие реакции называют *обратимыми*. Сложные эфиры находят применение в органическом синтезе. Кроме того, эти эфиры, образованные из спиртов и органических кислот, часто служат в качестве *эссенций,* способных имитировать запахи натуральных фруктов и растений. Поэтому некоторые из эфиров добавляют в мыла, шампуни, зубные пасты в качестве *отдушек.*

Если же спирт нагреть с концентрированной серной кислотой, то получается другое вещество — простой эфир. Разные спирты образуют разные простые эфиры. Например, из этилового спирта образуется *диэтиловый эфир*:



Диэтиловый эфир (его часто называют просто этиловым эфиром) — низкокипящая жидкость (34,5 °С). Он полностью испаряется, если его немного налить в ладонь руки. При работе с эфиром нужно помнить о его очень высокой огнеопасности. Работая даже вдали от источника огня, нельзя поручиться, что эфир не вспыхнет. Это может произойти потому, что пары эфира в 2,5 раза тяжелее воздуха и они способны «стелиться» по поверхности лабораторного стола на значительное расстояние.

История открытия диэтилового эфира противоречива. Некоторые историки химии утверждают, что эфир был открыт еще в 1200 г. испанским алхимиком Раймундом Луллием (1235-1315). В то же время в «Истории химии» Микеле Джуа говорится, что эфир стал известен около 1560 г. под названием «истинного услащенного купоросного масла». Однако хорошо известно, что с эфиром был знаком Т. Парацельс. Более того, есть сведения, что этот знаменитый ученый открыл в 1525 г. (или в

1540 г.) обезболивающее и наркотическое действие этого эфира.

Диэтиловый эфир часто применяют в качестве растворителя, а также в производстве бездымного пороха, искусственного шелка. Но особую известность он получил среди хирургов. Его впервые применили в медицине в качестве обезболивающего средства. Но об этом мы поговорим позже.

Однако вернемся к спиртам. Кроме этилового спирта, существуют и другие. Например, у этилового спирта есть его «младший брат» — *метиловый спирт* $H_3C—OH$. Назван он так потому, что гидроксильная группа связана с метальным радикалом ($CH_3—$). Чаще этот спирт называют *метанолом.* Впервые его синтезировал П. Бертло в 1858 г. из углерода и серы. Этот синтез (из элементов!) можно представить в виде такой схемы:

$$C + 2S \longrightarrow \underset{\text{Серо-углерод}}{CS_2} \longrightarrow \underset{\text{Метан}}{CH_4} \longrightarrow \underset{\text{Хлорметан}}{CH_3Cl} \longrightarrow \underset{\text{Метиловый спирт}}{CH_3OH}$$

Спустя много времени метиловый спирт стали получать нагреванием древесины без доступа воздуха. Образующиеся при этом пары сжижали, получая много различных веществ. Среди них был и метиловый спирт, который назвали *древесным.* Кстати, название «метиловый спирт» происходит от греческих слов, обозначающих «древесное вино». Поскольку этот спирт в молекуле содержит один атом углерода, то и соответствующий углеводород с одним углеродным атомом также решили назвать метаном. Так произошло название самого первого члена гомологического ряда алканов. В настоящее время метиловый спирт получают из синтез-газа ($CO + H_2$) при его нагревании в присутствии катализаторов:

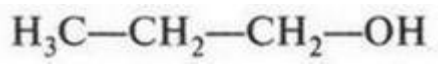
$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3—OH$$

Метиловый спирт применяют в органической химии для получения огромного количества разнообразных органических соединений. Его можно использовать даже в качестве добавки в бензин. В результате повышается октановое число бензина.

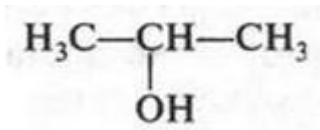
Но теперь о главном. Метиловый спирт — сильнейший яд. Несколько граммов этого спирта, попавшего в организм человека, приводят вначале к полной потере зрения, а немного большее количество — к смерти. Поэтому метиловый спирт для

технических целей обязательно сопровождается надписью «Метанол — яд» и хранится в специальном помещении или сейфе.

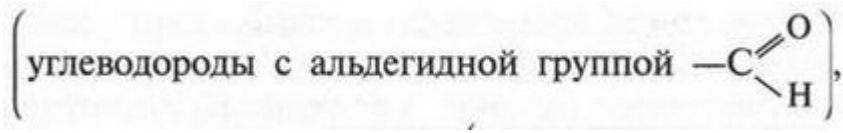
Если в молекуле спирта содержатся три углеродных атома, то такой спирт называют *пропиловым* (опять же — по названию радикала). Но официальное его название — *пропанол-1:*



Этому спирту соответствует другой спирт с тем же числом углеродных и водородных атомов, но иного строения — *изопропиловый спирт* (пропанол-2).



Как известно, эти спирты — изомеры. В молекуле пропилового спирта гидроксильная группа связана с группой — CH_2, а в молекуле изопропилового спирта — с группой $\diagup\!\!\diagdown CH$. Поэтому пропиловый спирт (так же как метиловый и этиловый спирты) относят к *первичным* спиртам, а изопропиловый — ко *вторичным.* Первичные и вторичные спирты по-разному относятся к окислителям. При окислении первичных спиртов образуются *альдегиды*



а при окислении вторичных спиртов — *кетоны* (углеводороды с группой $\diagup\!\!\diagdown C{=}O$):

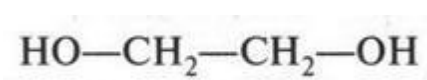


В этих реакциях атом кислорода «забирает» водород от спиртов. В результате образуются «безводородные алкоголи». В связи с этим возник термин «альдегид» (от лат. слов ***al****cohol* ***dehyd****rogenatus)*. Из первых частей этих слов Ю. Либих в 1835 г. составил слово «альдегид».

Кроме метилового, этилового и пропилового спиртов, существует множество других — *бутиловый, пентиловый, гексиловый* и т. д. Кроме того, у каждого из них имеются еще и изомеры. Чем больше углеродных атомов в молекуле спирта, тем больше изомеров. При этом число изомеров у спиртов растет быстрее, чем у алканов.

Спирты, содержащие в молекуле свыше 10 углеродных атомов, называются *высшими* спиртами. Когда-то их выделяли из природных жиров. Так, из кокосового масла получали *лауриловый спирт* $C_{12}H_{25}OH$, из спермацета — *цетиловый спирт* $C_{16}H_{33}OH$, из пчелинового воска — *цериловый* $C_{26}H_{53}OH$ и *мирициловый* $C_{30}H_{61}OH$ спирты. Но природного сырья для получения высших спиртов было достаточно до тех пор, пока они применялись в ограниченном количестве. Однако начиная с 40-х гг. XX в. эти спирты стали использовать в производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ) — *алкилсульфатов,* которые являются главной составной частью синтетических моющих средств (СМС). Потребовались большие количества высших спиртов. Выручил, как всегда, органический синтез. Высшие спирты стали получать окислением алканов в присутствии катализатора (солей марганца). Этот способ разработал и внедрил в производство в 1946 г. известный химик-технолог Андрей Николаевич Башкиров (1903-1982). По химическим свойствам высшие спирты практически не отличаются от обычных спиртов. Правда, они легче окисляются и медленнее реагируют с активными металлами.

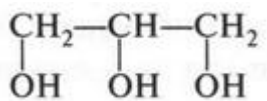
До сих пор речь шла о спиртах, в молекулах которых содержится одна гидроксильная группа. Но есть спирты, в которых таких групп несколько. Количество гидроксильных групп определяет *атомность* спиртов. Так, спирты с одной гидроксильной группой (метиловый, этиловый, пропиловый и т. д.) называются *одноатомными* спиртами, с двумя гидроксильными группами — *двухатомными*, с тремя — *трехатомными* и т. д. Основным двухатомным спиртом является *этиленгликоль:*



Этот спирт впервые открыл А. Вюрц в 1856 г. Этиленгликоль — вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус. Она обладает ядовитыми свойствами. Применяют этот спирт в химической промышленности для синтеза многих органических продуктов. Многие знают, что водные растворы этиленгликоля используют в качестве *антифризов* (незамерзающих при низкой температуре жидкостей) для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в зимний период. Например, водный раствор, содержащий 60% этиленгликоля, замерзает только при —49 °С.

Гликоли — типичные спирты. Но присутствие двух гидроксильных групп несколько отличает их от одноатомных спиртов. Так, они немного «кислее», чем одноатомные спирты. Поэтому свои водородные атомы в гидроксильных группах они могут заменять не только на активные металлы, но и на другие, например медь.

Если в молекуле спирта содержатся три гидроксильные группы, то это — *глицерины.* Однако из всех трехатомных спиртов самым известным является «настоящий» глицерин.



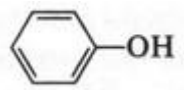
Глицерин был открыт К. Шееле в 1779 г., но его строение установлено гораздо позже. Это сделал П. Бертло в 1854 г. Пожалуй, нет такого человека, который бы не был знаком с глицерином. Глицерин — вязкая жидкость, еще более сладкая (от греч. *гликос* — сладкий), чем этиленгликоль. Получают глицерин омылением жиров или синтетически из газа — пропилена. Применяют этот спирт в быту, обрабатывая им некоторые материалы (кожу, некоторые ткани), которые после этого приобретают мягкость и эластичность. Используют глицерин в медицине и парфюмерии. Но особое значение он имеет в химической промышленности. Без глицерина не обходится получение взрывчатых веществ, антифризов, полимеров и других веществ. Если этиленгликоль ядовит, то глицерин безвреден. Его можно добавлять в кондитерские изделия, чтобы сохранить их сладость, сделать их нежнее и уберечь от высыхания. Глицерин не испаряется сам и не дает испаряться воде, прочно удерживая ее. Поэтому он используется в пищевой, ликероводочной, текстильной, кожевенной промышленности, в медицине. Глицерин содержится в организме человека. Соединяясь с молекулами высших кислот, он образует жиры, свойственные

только для данного организма.

Но не только в воде и в спиртах присутствует гидроксильная группа. Недаром ее называют вездесущей группой. Присутствует она и в других веществах, мало напоминающих спирты. О таких веществах мы и расскажем в следующем разделе.

5.2. Та же группа, но уже кислая

Итак, если гидроксильная группа связана с водородом, то это — вода. Если же она связана с обычным углеводородным радикалом, это — спирт. Но есть и такие соединения, в которых гидроксильная группа соединена с бензольным кольцом. В этом случае будет совсем другое вещество, которое называется *фенолом.*



Впервые это вещество было выделено из каменноугольной смолы в 1834 г. Ф. Рунге. Сейчас фенол получают синтетическим путем из изопропилбензола (кумола). При его окислении образуется гидропероксид, который в присутствии серной кислоты и при нагревании разлагается на фенол и ацетон:



Этот способ был открыт в 1949 г. группой советских химиков под руководством Петра Гавриловича Сергеева (1885-1957).

Свое первое название фенол получил от старинного наименования бензола — *фен.* Однако О. Лоран, установивший состав фенола в 1842 г., назвал его фениловой кислотой или фенилгидратом. Но все же за этим соединением закрепилось название «фенол», так как оно обладает свойствами кислоты и спирта. Так, в водном растворе фенол обнаруживает кислую реакцию. Поэтому он получил еще одно название — *карболовая кислота.* Правда, это название сейчас используется довольно редко.

Фенол — кристаллическое вещество с т. пл. 43 °С, плохо растворимо в воде. Обычно бесцветное, окисляясь на воздухе, это вещество приобретает вначале розовую, а потом — бурую окраску. С фенолом нужно быть осторожным: при попадании на

кожу он вызывает ожоги.

Фенол (точнее, его водный раствор) — первое и очень сильное антисептическое средство, введенное в 1867 г. шотландским хирургом Джозефом Листером в хирургическую практику. Кстати, этот хирург считается основоположником антисептической хирургии. В том же году фенол при хирургических операциях стал применять выдающийся русский хирург Николай Иванович Пирогов. Запах карболовой кислоты (карболки) был типичным запахом больниц и госпиталей.

Хорошо известны и производные фенола. Особенно распространено соединение, которое является «родственником» фенола. Это — *крезол*. Собственно, крезол — это смесь трех метильных производных фенола.



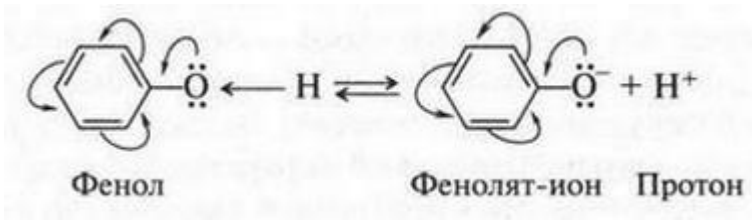
орто-Крезол *мета*-Крезол *пара*-Крезол

Крезолы получают перегонкой каменного угля без доступа воздуха (коксование угля). Обычно крезолы не разделяют, а используют их смесь, известную под названием трикрезола или просто крезола. Эту маслянистую жидкость темно-бурого цвета, обладающую бактерицидными свойствами, применяют для дезинфекции. Бактерицидные свойства фенола и крезола связаны с их кислотным характером.

Можно только удивляться тому, что гидроксильная группа в разных соединениях проявляет себя по-разному. Спирт, как мы знаем, — соединение нейтральное, а фенол, содержащий ту же гидроксильную группу, — хотя и слабая, но все же кислота. Что же заставляет эту группу так менять свое поведение?

Чтобы ответить на этот вопрос, нужно всегда обращать внимание на то, с чем связана гидроксильная группа. Вот, оказывается, в чем дело! Если сравнить спирты и фенол, то видна разница: в спиртах гидроксил связан с алифатическими радикалами, а в фенолах — с бензольным кольцом. Если с гидроксильной группой связан обычный радикал, то он «отталкивает» от себя электронную плотность в сторону гидроксила, уменьшая тем самым его поляризацию, а значит, и способность водородного атома «отрываться» от молекулы. Что

же касается бензольного кольца, то оно, наоборот, несколько оттягивает электронную плотность в свою сторону, увеличивая поляризацию гидроксильной группы. Это и способствует отрыву от нее атома водорода в виде протона:



Фенол, обладая слабокислотными свойствами, вступает со щелочами в обычные реакции нейтрализации:

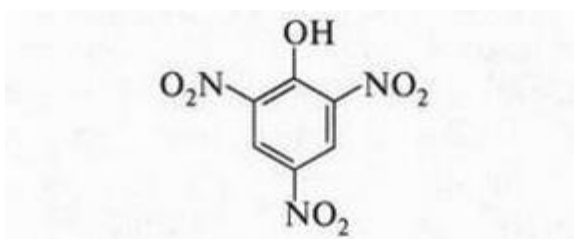
$$C_6H_5—OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5—ONa + H_2O$$

Фенолят натрия

Образующаяся соль фенола называется *фенолятом* (звучит так же, как алкоголят!). Эта соль неустойчива и легко разлагается даже оксидом углерода (IV):

$$C_6H_5—ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5—OH + NaHCO_3$$

Итак, фенол — слабая кислота. Но, оказывается, кислотные свойства фенола можно резко усилить. Для этого в молекулу фенола нужно ввести три нитрогруппы. И вот вам — довольно сильная кислота — *пикриновая* (от греч. *пикрос* — горький).



Пикриновая кислота (тринитрофенол)

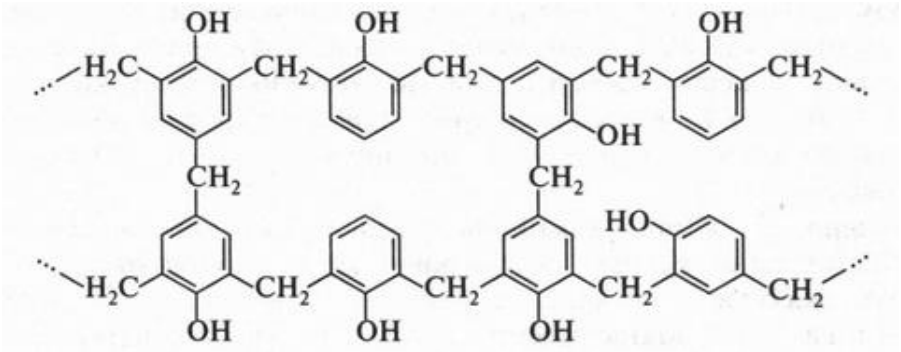
Эта кислота по силе превосходит уксусную кислоту.

Пикриновая кислота была получена в 1771 г. немецким

химиком Питером Вульфом (1727(?)-1803) при действии на синий краситель (индиго) азотной кислотой. Образовавшаяся жидкость желтого цвета окрашивала шелк и шерсть в желтый цвет. Поэтому пикриновую кислоту стали использовать в качестве красителя. Однако ее строение долго оставалось неизвестным. Только в 1841 г. О. Лоран установил ее химическое строение.

Все шло, как обычно: химики получали эту кислоту, а текстильщики окрашивали ткани. И вдруг, спустя ровно 100 лет со дня открытия этой кислоты, оказалось, что она... взрывается! Обнаружили это в 1871 г., а в 1887 г. как бы в подтверждение этого произошел сильный взрыв на одной из красильных фабрик около г. Манчестера. Конечно, не обошлось, к сожалению, без жертв. Только после этого с пикриновой кислотой стали обращаться с осторожностью. Но ведь знали же, что кислота способна взрываться, и знали это на протяжении 16 лет до трагедии. Более того, за год до взрыва француз Тюрпен на основе пикриновой кислоты создал взрывчатое вещество — *мелинит,* которое было принято на вооружение во Франции...

Но продолжим разговор о феноле. Фенол — очень ценный продукт. Его используют для производства полимеров, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ и др. Безвозвратно прошли те времена, когда фенолом обезвреживали выгребные ямы, свалки и даже туалеты. Сейчас фенол — настоящий клад для химиков. На основе этого вещества получают фенолформальдегидные полимеры, которые хорошо знакомы строителям, инженерам-конструкторам, специалистам многих профессий. Все началось с того, что А. Байер в 1872 г., нагревая фенол с формальдегидом, получил в колбе незнакомый смолообразный продукт. Такие продукты, от которых трудно отмыть лабораторную посуду, получали многие химики, вводя в реакцию некоторые вещества. Как обычно, такую посуду вместе со «смолой» выбрасывали на свалку. Точно так же поступил и А. Байер, не придав значения той «грязи», из-за которой пришлось проститься с колбой. Однако иначе поступил американский химик Лео Хендрик Бакеланд (1863-1944). Он не выбросил колбу со смолообразным веществом, а стал тщательно исследовать его. Он изменял условия проведения реакций, добавлял к полученной «смоле» различные вещества типа древесной муки или асбеста. В результате многочисленных экспериментов ученый получил полимер, пригодный к техническому использованию. Начиная с 1908 г. этот продукт стал широко применяться под названием *бакелит.* Можно так изобразить часть огромной молекулы этого полимера:



В настоящее время фенолформальдегидные полимеры используют для производства клеев, лаков, эмалей, твердых древесноволокнистых и древесностружечных плит (ДВП и ДСП), стеклотекстолита, а также для изготовления крупногабаритных панелей и плит для стен и перекрытий зданий, сборных конструкций складов, гаражей и т. д. В фенолформальдегидный полимер можно добавлять различные наполнители. С одной стороны, они снижают себестоимость полимера, а с другой — придают пластмассе новые качества. В зависимости от характера наполнителя полимерные материалы называются по-разному: *фаолит* (на основе асбеста), *стекловолокнит* (на основе стекловолокна), *арзамит* (на основе графита), *гетинакс* (на основе бумаги), *текстолит* (на основе тканей).

Всем знакомо слово «капрон». Но не все знают, что этот полимер (а именно он носит это название) вырабатывают из фенола. Правда, путь, который проделывает фенол, чтобы стать капроном, очень длительный и сложный. В конечном продукте (капроне) вы уже не увидите привычного бензольного кольца. Действительно, посмотрите на формулу капрона:

$$[—NH—(CH_2)_5—CO—]_n$$

Капрон используют главным образом в качестве текстильных волокон, часто в комбинации с природными волокнами. Из них вырабатывают нити для вязания, канаты, парашютный шелк, небольшие детали (например, шестеренки) и т. д. Но особое значение это волокно приобрело для изготовления женских чулок, производство которых начато еще в 1939 г. (США).

Если в бензольное кольцо ввести две или три гидроксильные группы, то можно получить ряд двухатомных и трехатомных фенолов.

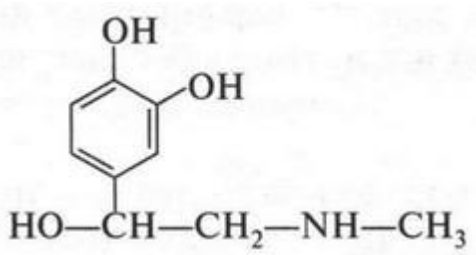


Многоатомные фенолы в химических реакциях могут участвовать одной, двумя и даже тремя гидроксильными группами. Такие фенолы — более сильные кислоты, чем обычный фенол. Они легче растворяются в воде, окисляются. Некоторые из производных этих фенолов применяют как лекарственные препараты, компоненты красителей, составные части фотопроявителей. Так, гидрохинон, полученный еще в 1830 г. при сухой перегонке хинной кислоты, нашел применение в фотографии в качестве восстановителя. Это связано с тем, что при окислении гидрохинон легко переходит в хинон (эта реакция обратима).



Эта реакция и легла в основу фотографического процесса. Гидрохинон при проявлении восстанавливает бромистое серебро до металлического, образуя черное изображение на бумаге.

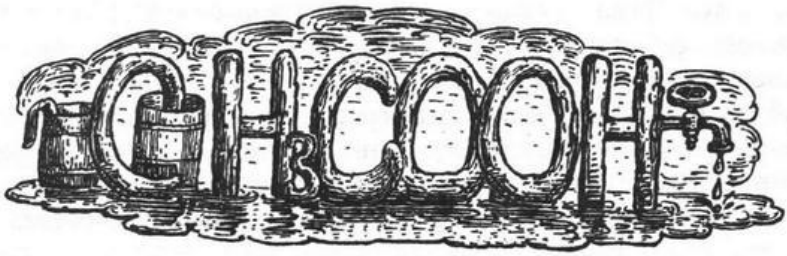
Некоторые производные пирокатехина играют важную роль в жизнедеятельности человека и животных, например адреналин.



Адреналин — гормон. Его выделили из надпочечников и в 1902 г. установили его строение. Он способствует передаче нервного возбуждения, участвует в обмене веществ, а также влияет на деятельность сердечно-сосудистой системы.

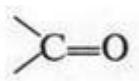
Вот такая удивительная гидроксильная группа. И пусть не удивляет вас то, что в разных соединениях ее свойства проявляются по-разному.

Глава 6
Два противоположных мира

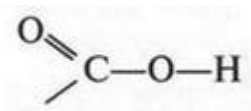


6.1. Союз двух групп

Итак, водородный атом гидроксильной группы может иметь различную подвижность в зависимости от того, с чем связана эта группа. Например, в молекуле фенола этот водород гораздо подвижнее, чем в молекуле спирта. Поэтому спирт — вещество нейтральное, а фенол — слабокислое. Но, как известно, водород гидроксила может стать еще «кислее», т. е. подвижнее. Помните пикриновую кислоту? На усиление кислотных свойств в ней «работают» три нитрогруппы. Но есть вещества, в которых в качестве таких «усилителей» может быть карбонильная группа:



Попробуем мысленно связать гидроксильную группу с карбонильной. В результате получим новую группу следующего строения:

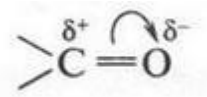


Такая группа существует в действительности и входит в состав карбоновых кислот. Ее называют *карбоксильной группой.* Это название вполне объяснимо. Оно произошло в результате слияния двух групп карбонильной («карб») и гидроксильной («окси»). Так появился химический термин — карбоксигруппа.

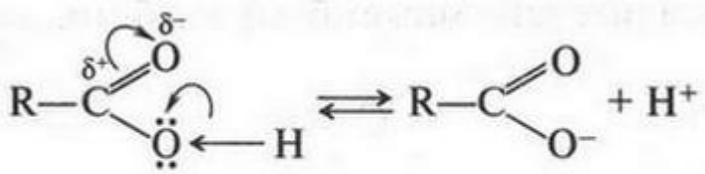
Для того чтобы узнать, как «работает» карбоксильная группа, мы снова расчленим ее на две составляющие — гидроксильную и карбонильную — и рассмотрим их в отдельности. Но сейчас эта задача намного упрощается. О гидроксильной группе мы многое знаем. Например, то, что она ведет себя по-разному в зависимости от того, с чем она связана. Например, в спиртах она одна, а в фенолах — другая. Но изменится ли что-нибудь, если в этих веществах между радикалами (алифатическими или ароматическими) и гидроксильной группой «внедрить» карбонильную группу? Но не будем спешить. Ведь мы не знаем еще строение карбонильной группы, которая должна усилить кислотные свойства гидроксила.

Карбонильная группа содержит двойную связь, которая, как и в алкенах, состоит из σ- и π-связей. Но в отличие от этиленовой

двойной связи она достаточно поляризована (атом кислорода более электроотрицателен, чем атом углерода), поэтому π-электронная плотность в ней смещена в сторону атома кислорода:



Установлено также, что полярность карбонильной группы в 6 раз выше, чем гидроксильной группы. Это очень важно! Если гидроксильную группу соединить с карбонильной, то последняя будет усиливать поляризацию связи О—Н. А это приводит к тому, что гидроксильная группа будет достаточно легко отщеплять водород в виде протона:



Карбоновая кислота

Так протекает процесс, который называется *кислотной диссоциацией.* Почему кислотной? Потому что соединение, в молекуле которого радикал связан с карбоксильной группой (гидроксильная + карбонильная), будет уже *карбоновой кислотой.*

Однако карбоновые кислоты — слабые кислоты. Конечно, по кислотным свойствам они превосходят фенол, но очень сильно уступают многим минеральным кислотам (серной, азотной, соляной и другим). По силе карбоновые кислоты проигрывают им в миллионы раз.

Мы начали рассказ о карбоновых кислотах. Но прежде давайте ответим на главный вопрос: какие вещества называют кислотами, а какие — основаниями?

6.2. О кислотах и основаниях

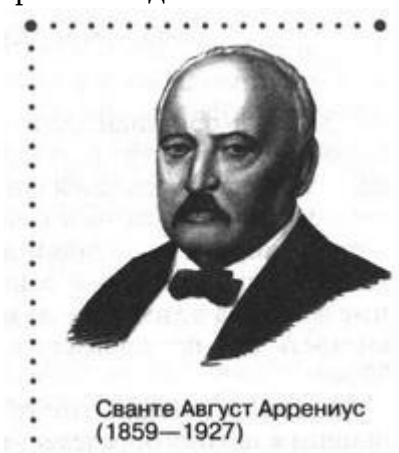
Все, что мы сейчас расскажем, в равной степени относится ко всем кислотам и основаниям — органическим и неорганическим (минеральным).

Кислоты и основания — важнейшие классы химических веществ. Они являются непременными участниками большинства химических превращений, катализаторами многих химических, биохимических и технологических процессов. Эти вещества служат источниками для получения огромного числа важных продуктов химической промышленности.

Так что же представляют собой кислоты и основания — эти, казалось бы, два антипода в мире химических веществ, два понятия, на первый взгляд исключающие друг друга?

Первым, кто сделал попытку разобраться в этом вопросе, был А. Лавуазье. Он считал, что кислоты — вещества, содержащие (обязательно!) кислород. Однако открытие в 1814 г. Гемфри Дэви (1778-1829) галогеносодержащих кислот (например, соляной кислоты) заставило пересмотреть эти взгляды и принять обратное утверждение: кислоты — это водородосодержащие соединения (Ю. Либих), в которых атомы водорода способны замещаться на металл.

Пора временного согласия наступила лишь тогда, когда химики вооружились новым учением о кислотах и основаниях (1887) — теорией шведского химика Сванте Августа Аррениуса



Сванте Август Аррениус
(1859—1927)

(1859-1927), ставшей впоследствии классической. Согласно этой теории *кислоты — это вещества, которые при диссоциации (распаде на ионы) образуют катион водорода — протон* (H^+). *Если же при диссоциации образуются ионы гидроксила* (OH^-), *то вещество будет основанием.*

Эта теория долгое время удовлетворяла химиков. Она и сейчас является верной, но при одном условии: если химики работают с водными растворами кислот и оснований. Если же они имеют дело с неводными (органическими) растворами, то теория С. Аррениуса «не работает». Дело в том, что обязательным условием кислотно-основного взаимодействия, по мнению ученого, является обратимая реакция:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

А если, например, с уксусной кислотой взаимодействует аммиак? Уксусная кислота обладает кислотными свойствами потому, что отщепляет протон. А аммиак? Почему он обладает основными свойствами? Он же не диссоциирует с образованием гидроксильного иона. В то же время хорошо известно, что такая реакция идет с образованием соли — ацетата аммония:

$$H_3C—COOH + NH_3 \longrightarrow H_3C—COONH_4$$

Кроме того, теория А. Аррениуса не могла объяснить, почему кислоты могут реагировать друг с другом. Например, азотная кислота, взаимодействуя с уксусной кислотой, образует ацетилнитрат:

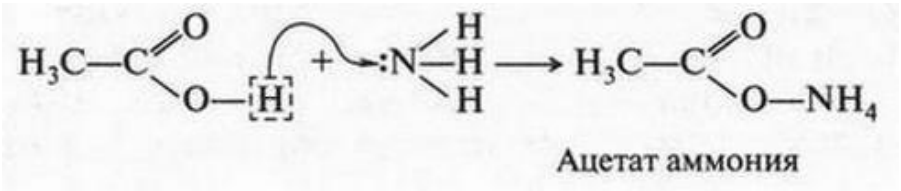
$$HNO_3 + H_3C—COOH \longrightarrow [H_3C—COOH_2]^+NO_3^-$$

Ацетилнитрат

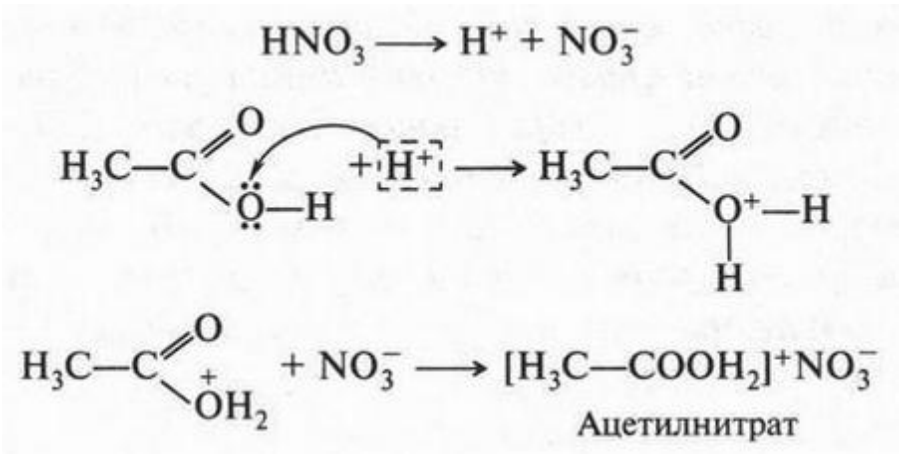
Химики-органики давно заметили, что одно и то же вещество в зависимости от характера растворителя может проявлять различные свойства. Особенно это касается органических кислот и оснований. Оказалось, что некоторые кислоты в зависимости от условий ведут себя не как кислоты, а скорее как... основания. Все зависит от того, с чем их сравнивать. Если раньше кислоты и основания рассматривали как противоположные вещества в химическом мире, то теперь возникла потребность пересмотреть эти представления. Однако для этого потребовалось свыше 30 лет.

В 1923 г. датский химик Йоханн Николаус Брёнстед (1879-1947) пришел к новому определению понятий кислоты и основания. По новой теории *кислоты — это вещества, которые способны отдавать протон (доноры протонов), а основания —*

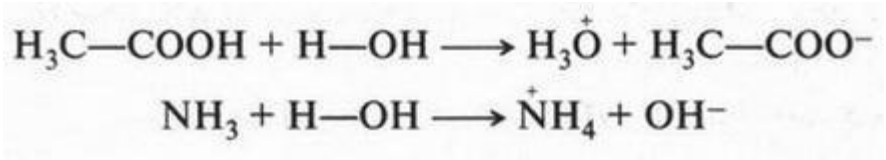
вещества, присоединяющие его (акцепторы протонов). Такое определение не только легко запоминается, но и способно объяснить поведение многих кислот и оснований. Например, приведенную ранее реакцию между уксусной кислотой и аммиаком можно объяснить так: уксусная кислота отдает протон, а аммиак легко его присоединяет за счет неподеленной пары электронов азота.



Можно теперь объяснить и вторую реакцию — взаимодействие азотной кислоты с уксусной кислотой. Азотная кислота, как более сильная, отдает протон, а уксусная кислота, как очень слабая (по сравнению с азотной), присоединяет его. Это присоединение идет за счет неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы:

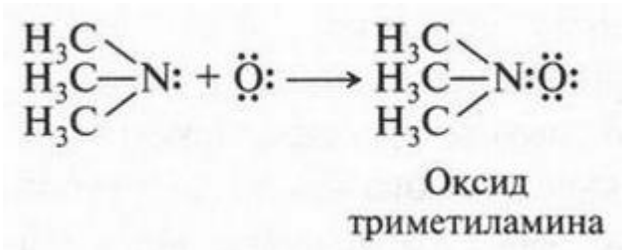


Эти примеры говорят о том, что кислоты и основания следует рассматривать в единстве, в неразрывной связи, а не противопоставлять их друг другу. Вещество может проявлять кислотные свойства лишь при взаимодействии с основанием, и, наоборот, основные свойства вещества можно обнаружить только в присутствии кислоты. Так, согласно теории С. Брёнстеда, одно и то же вещество в зависимости от условия реакции может обладать и кислотными, и основными свойствами:

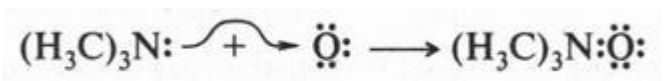


В первом случае вода проявляет свойства слабого основания (акцептор протонов), во втором — обладает слабыми кислотными свойствами (донор протонов).

Однако встречаются реакции, которые хотя и носят кислотно-основный характер, но ни одно из реагирующих веществ не является донором протонов. Примером может служить реакция окисления триметиламина.



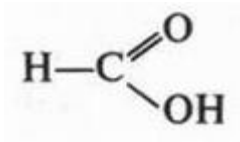
На первый взгляд трудно сказать, какое из этих веществ кислота, а какое — основание. Но это можно сделать, если принять во внимание еще одну теорию кислот и оснований, предложенную американским химиком Гильбертом Ньютоном Льюисом (1875-1946). Этот ученый предложил более широкое понятие кислоты и основания. Так, *кислота,* по утверждению Г. Льюиса, *это соединение, неспособное к отщеплению протонов, но стремящееся использовать неподеленную пару электронов атома другой молекулы для образования химической связи.* Отсюда следует и *определение основания: это вещество, которое имеет неподеленную электронную пару и отдающую ее для образования этой связи.* Другими словами, *кислоты — акцепторы электронной пары, а основания — ее доноры.* Снова рассмотрим реакцию окисления триметиламина. В этой реакции триметиламин выступает в роли донора электронной пары, а атом кислорода — в роли ее акцептора. Это означает, что триметиламин — основание, а атом кислорода — кислота.



6.3. Муравьиная кислота и ее «родственники»

Вот теперь продолжим разговор о карбоновых кислотах — основных кислотах органической химии. Сразу же отметим, что карбоновых кислот много и все они разные. Мы же расскажем только о некоторых, наиболее известных и важных.

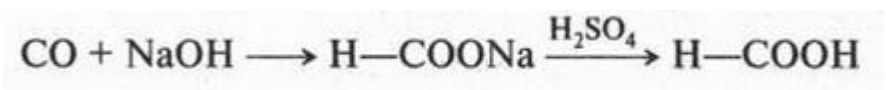
Наш рассказ начнем с муравьиной кислоты.



В молекуле этой кислоты карбоксильная группа связана не с радикалом, а с атомом водорода. Среди карбоновых кислот муравьиная кислота — самая сильная. Она почти в 10 раз сильнее всех остальных карбоновых кислот.

Муравьиная кислота содержится в некоторых растениях (крапиве, хвое и др.) и насекомых (в выделениях муравьев и пчел). Многие из вас не раз смогли убедиться в раздражающем действии муравьиной кислоты. При укусе лесного красного муравья вы испытали болезненное ощущение потому, что он впускает в ранку почти незаметное количество муравьиной кислоты. Кстати, само название — муравьиная — связано с муравьями, из которых эта кислота была впервые выделена. По той же причине жгутся листья крапивы, если их неосторожно задеть рукой.

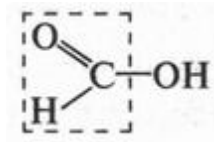
Муравьиная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом. Впервые ее получил Т. Пелуз в 1831 г. из синильной кислоты. Сейчас муравьиную кислоту получают пропусканием оксида углерода (II) через расплавленный гидроксид натрия:



Как видите, вначале образуется соль кислоты (формиат натрия), а затем при действии на эту соль кислотой выделяют муравьиную кислоту в свободном виде.

Муравьиная кислота не только самая сильная в ряду одноосновных карбоновых кислот (одноосновных — значит с одной карбоксильной группой), но и наиболее активная.

Действительно, если посмотреть на ее молекулу несколько иначе, то мы увидим... альдегидную группу.



Поэтому муравьиная кислота проявляет не только кислотные свойства, но и восстанавливающие. Так, она восстанавливает серебро из оксида серебра:

$$H—COOH + Ag_2O \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2Ag$$

Такая реакция называется реакцией *«серебряного зеркала»*. Название возникло потому, что если реакцию проводить в пробирке, то на ее стенках можно увидеть налет серебра («зеркало»).

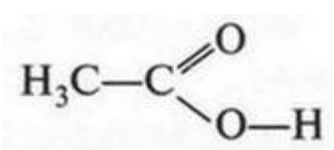
При нагревании до 160 °С муравьиная кислота разлагается:

$$H—COOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Как и все карбоновые кислоты, эта кислота со спиртами (в присутствии серной кислоты) образует сложные эфиры, а со щелочами — соли.

Муравьиную кислоту используют в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении тканей, в кожевенной — при дублении кож, в пищевой — для консервирования фруктов, а также в производстве некоторых полимеров. Кроме того, муравьиная кислота — хороший растворитель для многих полимеров (капрона, найлона, поливинилхлорида и др.). Не обходится без этой кислоты и медицина.

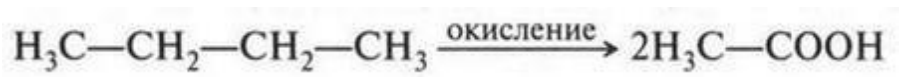
Если о муравьиной кислоте многие только слышали, то о другой кислоте — уксусной — знают все.



В формуле этой кислоты карбоксильная группа связана не с

атомом водорода, а с радикалом (метильной группой).

Уксусная кислота известна человеку с незапамятных времен. Правда, в чистом виде ее выделили только в 1700 г., но еще до этого кислота часто использовалась в виде водного раствора. В 1845 г. ее получил синтетическим путем Г. Кольбе. Уксусная кислота образуется и «самопроизвольно» — при окислении спирта под влиянием особых бактерий (все слышали о скисании вина). В промышленности наиболее выгодным способом получения уксусной кислоты является прямое окисление бутана:



Уксусная кислота — бесцветная жидкость с резким кисловатым запахом. Если эта кислота не содержит воду, то при 16,6 °С она «замерзает» — образует бесцветные кристаллы. Такая кислота называется *ледяной.* В свое время ее изучал итальянский химик Костанцо Бонвичино (1739-1812). Водный раствор (70-80%) кислоты известен как *уксусная эссенция*, а 5-7%-й раствор называется *столовым уксусом.*

Уксусная кислота часто встречается в природе. Она содержится в некоторых растениях, моче, поте, желчи. Даже человеческий организм служит своеобразной «фабрикой» по выработке уксусной кислоты. За сутки с мочой выделяется 0,5 кг кислоты. Все продукты, содержащие углеводы, в процессе обмена веществ превращаются в кислоту.

Уксусная кислота — слабая кислота. Однако она изменяет цвет лакмуса в красный. От муравьиной кислоты она отличается не только меньшей «силой», но и отсутствием восстанавливающих свойств (она ведь не содержит альдегидной группы). Но «силу» кислоты можно повысить. С этой целью атом водорода в метильном радикале заменяют на атом хлора (или любого галогена). Полученная хлоруксусная кислота Cl—CH_2—COOH проявляет сильные кислотные свойства. Если же заменить все атомы водорода на атомы хлора, то трихлоруксусная кислота Cl_3C—COOH по силе не уступает некоторым минеральным кислотам.

Уксусная кислота служит для получения полимеров, красителей, сложных эфиров, ацетатного шелка, негорючей фото- и кинопленки ит. д. Находят применение и ее некоторые соли. Так, ацетаты железа, алюминия, хрома используют в качестве протравы при крашении тканей; ацетат свинца — для изготовления свинцовых белил, а ацетат меди (II) — для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Наряду с муравьиной и уксусной кислотами существуют и другие. В молекулах этих кислот содержатся радикалы, которые различаются длиной углеродной цепи. Так, масляная кислота в молекуле содержит три углеродных атома.

$$C_3H_7—COOH$$

В свободном виде эта кислота обнаружена во многих растениях, грибах, а также в поте. Она входит даже в состав некоторых жиров, но не в больших количествах (например, в коровьем масле ее 3-4%). С неприятным запахом масляной кислоты связан специфический вкус и запах прогорклого масла.

Получают эту кислоту окислением бутилового спирта или сбраживанием отходов, содержащих крахмал (под действием особых микробов). Масляную кислоту часто используют для получения сложных эфиров, некоторые из которых применяют в пищевой промышленности (для придания фруктового запаха).

Существуют и другие кислоты, запах которых также никак нельзя отнести к приятным. Это капроновая (C_5H_{11}—COOH), каприловая (C_7H_{15}—COOH) и каприновая (C_9H_{19}—COOH) кислоты. Название этих кислот имеет общий корень — «капр» (от лат. *козел),* названию соответствует запах. В виде триглицерида (т. е. сложных эфиров, образованных глицерином и карбоновыми кислотами) эти три кислоты входят в состав коровьего и козьего, а также кокосового масел. Однако необходимо отметить, что масляная, капроновая, каприловая и каприновая кислоты входят в состав немногих жиров. В этом случае они скорее исключение. Тогда возникает вопрос: какие же кислоты входят в состав других жиров? Оказалось, что при гидролизе большинства жиров образуются карбоновые кислоты с более длинными радикалами, в состав которых входит большое число углеродных атомов. Чаще такими кислотами являются пальмитиновая ($C_{15}H_{31}$—COOH), стеариновая ($C_{17}H_{35}$—COOH) и олеиновая ($C_{17}H_{33}$—COOH) кислоты. Первая кислота так названа потому, что впервые была выделена из пальмового масла, название второй происходит от греческого слова «твердый», а название третьей связано со словом «жидкое». Кислоты, содержащие в радикале свыше десяти углеродных атомов, называют *высшими кислотами.* Вот эти кислоты и входят в виде триглицеридов в состав большинства жиров. Если омылить эти жиры, то можно обратно получить высшие карбоновые кислоты. Однако в настоящее время эти кислоты получают окислением высших алканов (парафинов). Так, из 1 т алканов можно получить около 600-700 кг кислот. Смесь

твердых пальмитиновой и стеариновой кислот получила название *стеарина.* Этот продукт часто используют для изготовления стеариновых свечей.

Высшие карбоновые кислоты обладают теми же химическими свойствами, что и обычные кислоты. Они образуют соли, сложные эфиры и другие соединения. Растворяются в органических растворителях, но нерастворимы в воде. С водными растворами щелочей образуют соли, которые называются *мылами*:

$$C_{17}H_{35}—COOH + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{35}—COONa + H_2O$$

Стеариновая кислота — Стеарат натрия (мыло)

Натриевые и калиевые соли этих кислот (мыла) хорошо растворяются в воде (гидролизуются):

$$C_{17}H_{35}—COONa + H_2O \longrightarrow C_{17}H_{35}—COOH + NaOH$$

Таким образом, *мыла — это соли высших карбоновых кислот.* Обычное твердое (кусковое) мыло — это смесь натриевых солей пальмитиновой и стеариновой кислот.

О значении мыла знают все. С помощью мыла мы умываемся, купаемся. Мыло — страшный враг всех микробов. По годичному потреблению мыла судят о культуре нации. Еще не так давно мыло использовалось для стирки тканей. Мы и сейчас иногда применяем мыло для этих целей. Его называют хозяйственным. Почему же мыло удаляет загрязнения с рук, тканей и предметов? Дело в том, что оно обладает особым свойством — снижает *поверхностное натяжение воды.* Что это значит?

Молекулы мыла R—COONa (или К) состоят из двух частей: большого углеводородного радикала (C_{12}—C_{18}), обладающего водоотталкивающими свойствами, и полярной группы COONa (или К), растворимой в воде. Такую молекулу можно изобразить в виде палочки с утолщением на конце («головастик»). Палочка обозначает длинную углеводородную цепь, а утолщение на ее конце — полярную группу. При растворении мыла в воде его молекулы ориентируются таким образом, что нерастворимая часть молекулы выталкивается из воды, а растворимая погружается в нее (рис. 24). Такая ориентация молекул на границе воздух — вода приводит к снижению поверхностного натяжения воды{Поверхностное натяжение — свойство жидкости (например, воды) принимать форму с минимальной

поверхностью.}. Это, в свою очередь, увеличивает смачивающую поверхность ткани или предмета. В результате — моющее действие увеличивается.

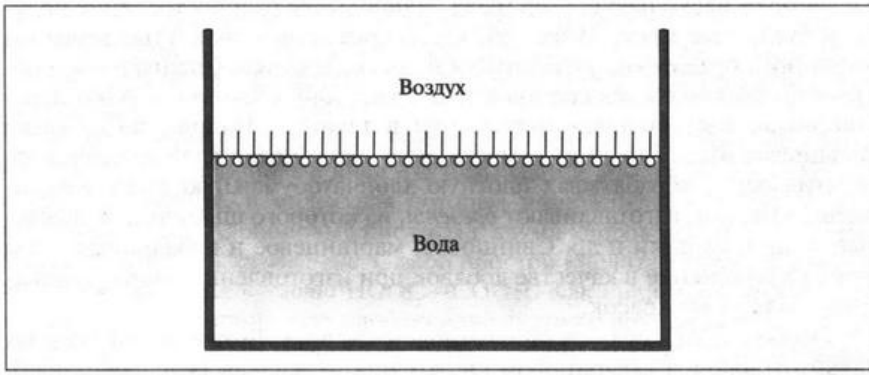


Рис. 24. Распределение молекул мыла на поверхности воды (молекула мыла изображена в виде палочки с утолщением на конце («головастик»). Палочка обозначает длинную углеводородную цепь, а утолщение — полярную группу

Следует сказать, что соли высших карбоновых кислот с числом углеродных атомов меньше десяти моющим действием не обладают, а с большим (свыше 20) трудно растворяются в воде. Поэтому оптимальное число углеродных атомов в высших карбоновых кислотах 12-18. Растворимость мыла в воде зависит также и от катиона: калиевое мыло («жидкое мыло») растворяется лучше, чем натриевое, а соли кальция, магния, бария и др. в воде нерастворимы. Поэтому моющая способность обычных мыл в жесткой воде, содержащей соли кальция и магния (например, морская вода), сильно падает. Это понятно, так как в такой воде ион натрия (или калия) замещается на кальций или магний. В результате образуются нерастворимые в воде кальциевые или магниевые мыла, которые выпадают в осадок в виде хлопьев:

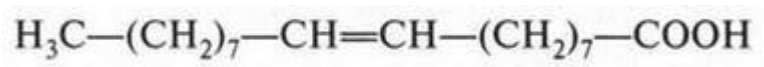
$$2C_{17}H_{35}—COONa + CaCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}—COO)_2Ca + 2\,NaCl$$

Стеарат кальция
(нерастворимое в воде мыло)

Существует несколько сортов мыла. Наибольшее распространение получили туалетные мыла. В них добавляют различные душистые вещества (отдушки), красители, антисептики и другие добавки. Специальные сорта мыла входят в состав кремов для бритья, зубных паст и т. д. А вот нерастворимые мыла нашли применение в технике. Например, добавляя кальциевое мыло в нефтяные масла, получают смазки

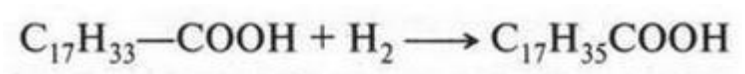
для автотранспорта *(солидол),* а обрабатывая плотную хлопчатобумажную ткань алюминиевым мылом, изготавливают *брезент,* из которого шьют чехлы, дождевые плащи, палатки и др. Свинцовое, марганцевое и кобальтовое мыла нашли применение в качестве добавок при изготовлении олифы (сиккативы), масляных красок.

Особо следует сказать об олеиновой кислоте. В отличие от твердых пальмитиновой и стеариновой кислот она — жидкая (маслообразная), но на холоде твердеет. В молекуле этой кислоты содержится одна двойная связь:



$$H_3C—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$

Поэтому она легко присоединяет по месту двойной связи водород и галогены. При восстановлении олеиновая кислота переходит в предельную кислоту — стеариновую:

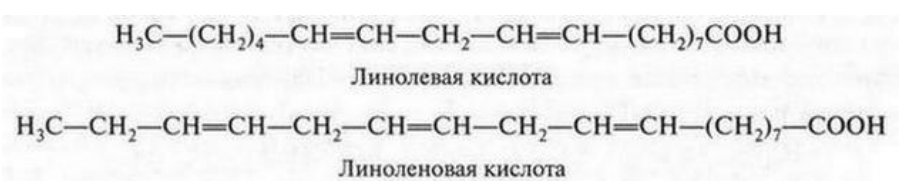


$$C_{17}H_{33}—COOH + H_2 \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH$$

Олеиновая кислота — Стеариновая кислота

Олеиновую кислоту получают омылением некоторых растительных масел.

Известны еще более непредельные кислоты — линолевая и линоленовая. Они также входят в состав растительных масел. В молекуле линолевой кислоты содержатся две двойные связи, а в молекуле линоленовой кислоты — три:



$$H_3C—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7COOH$$

Линолевая кислота

$$H_3C—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$

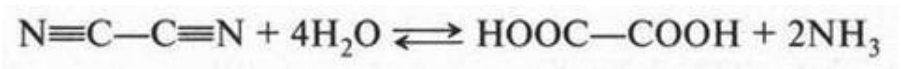
Линоленовая кислота

Эти кислоты — жидкости. Они легко окисляются и полимеризуются. При восстановлении превращаются в стеариновую кислоту. Эти кислоты крайне необходимы для нормальной деятельности живого организма и конечно же должны содержаться в пище. Их относят к незаменимым карбоновым кислотам. Поэтому растительные масла, содержащие их, являются ценными продуктами (особенно для людей

пожилого возраста). Они способствуют удалению холестерина и повышают эластичность стенок кровеносных сосудов.

В рассмотренных нами кислотах содержится одна карбоксильная группа. Такие карбоновые кислоты называются *одноосновными.* Однако известны кислоты, в молекулах которых имеются две и более карбоксильных групп. Карбоновые кислоты с двумя карбоксильными группами называются *двухосновными.* Самой простой кислотой такого строения является *щавелевая кислота* HOOC—COOH. Как видите, молекула этой кислоты — соединение двух карбоксильных групп друг с другом.

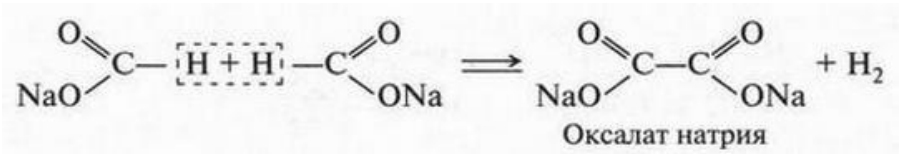
Впервые щавелевая кислота была обнаружена в кислом щавеле (конский щавель) в виде кислой калиевой соли, а в 1776 г. она была получена в свободном виде. В 1824 г. щавелевую кислоту синтезировал Ф. Вёлер при взаимодействии дициана с водой:



$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N + 4H_2O \rightleftharpoons HOOC{-}COOH + 2NH_3$$

Известно, что ни сам Ф. Вёлер, ни его современники не обратили особого внимания на этот синтез. А ведь при этом происходило превращение неорганического вещества в органическое!

В промышленности щавелевую кислоту получают при нагревании натриевой соли муравьиной кислоты (формиата натрия):

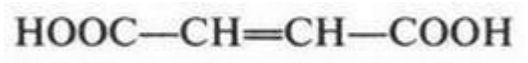


Затем на соль — оксалат натрия — действуют серной кислотой и получают свободную щавелевую кислоту.

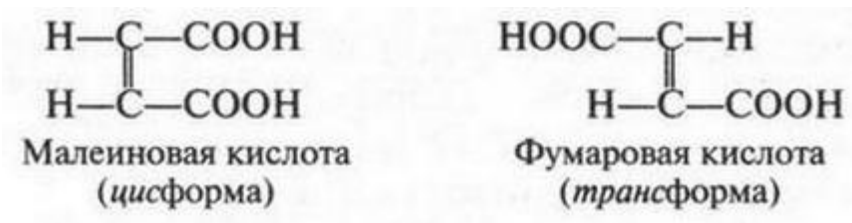
Щавелевая кислота — довольно сильная кислота. По кислотным свойствам она превосходит даже муравьиную кислоту. Обладает всеми свойствами карбоновых кислот. Но у нее есть и особые свойства: она известна как восстановитель. Поэтому ее используют для отбеливания тканей, в производстве красителей, применяют в кожевенной и деревообрабатывающей промышленности. Она может удалять ржавчину и накипь. Без этой кислоты не обходится и пищевая промышленность, но применять ее как пищевую добавку нужно осторожно: она связывается в кишечнике с кальцием, образуя нерастворимые

соли. Это приводит к тому, что кальций — важнейший элемент для организма — не всасывается в кровь.

Наш рассказ о карбоновых кислотах был бы неполным, если мы обойдем другие, не менее интересные, кислоты. Представьте себе, что в молекуле щавелевой кислоты две карбоксильные группы разделены одной двойной связью:

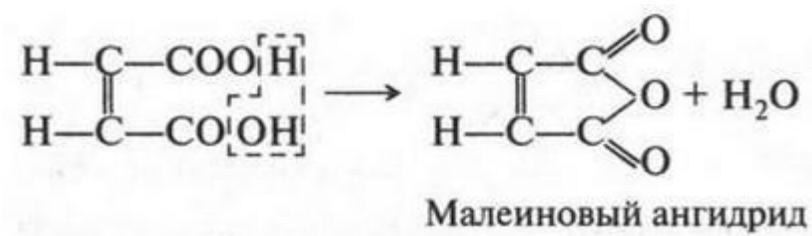


Эту непредельную двухосновную кислоту называют *этилендикарбоновой кислотой.* Эта кислота существует в виде двух изомеров, которые различаются пространственным строением. Эти изомеры представляют собой две различные кислоты. Одна из них (реформа) называется *малеиновой кислотой,* другая *(трансформа) — фумаровой кислотой.*



Еще в 1838 г. Ю. Либих обратил внимание на то, что эти кислоты отличаются по химическим свойствам, хотя и имеют одну и ту же эмпирическую формулу. Это оставалось загадкой до 1874 г., когда Я. Вант-Гофф на основе теории тетраэдрического углеродного атома объяснил причину различия свойств этих кислот.

Малеиновая кислота, в отличие от фумаровой, теряя воду, легко образует малеиновый ангидрид:



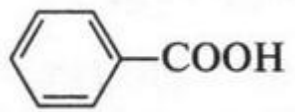
А вот фумаровая кислота так легко ангидрид не образует. Почему? Очень просто: две карбоксильные группы, от которых отщепляется молекула воды, расположены далеко друг от друга.

Кроме этого, у этих кислот имеются и другие отличия. Так, малеиновая кислота токсична, а фумаровая нет. Она наряду с лимонной, винной и яблочной кислотами используется в пищевой промышленности (например, в США при приготовлении напитков).

Малеиновая кислота содержится во многих растениях, в особенности в грибах и лишайниках. Применяется для получения различных ПАВ, а также в качестве антиокислителя для жиров. Что же касается фумаровой кислоты, то она идет на производство синтетических высыхающих масел и пластификаторов.

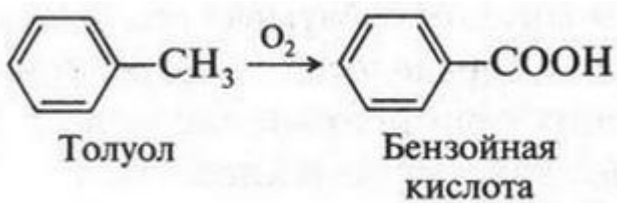
6.4. Бензол и карбоксильная группа

Будем считать, что наш рассказ о карбоновых кислотах не закончен. Представьте себе такую молекулу: карбоксильная группа связана с бензольным кольцом. Соединения такого строения относятся к ароматическим карбоновым кислотам. Самой простой из них является *бензойная кислота.*

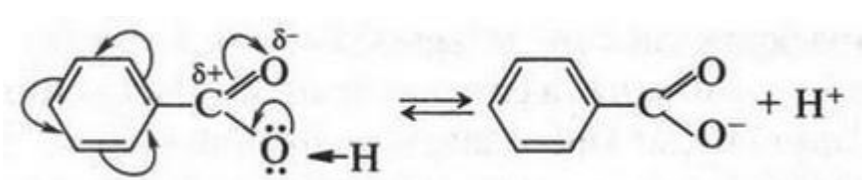


Она известна очень давно. Впервые ее выделили еще в 1608 г. из бензойной смолы («росного ладана» — сока дерева, растущего в Юго-Восточной Азии и Индонезии). Второе «рождение» бензойной кислоты произошло в 1775 г., когда К. Шееле получил ее нагреванием бензойной смолы с известковой водой.

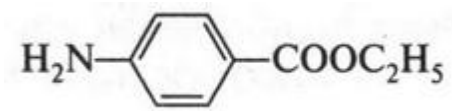
В настоящее время химики получают бензойную кислоту окислением толуола (метилбензола). В качестве окислителя используют азотную кислоту или кислород воздуха:



Отличается ли бензойная кислота от других карбоновых кислот? И да, и нет. Так, она, как и обычные кислоты, содержащие карбоксильную группу, образует соли, сложные эфиры и другие производные. Но в то же время бензойная кислота — более сильная, чем кислоты алифатического ряда (за исключением муравьиной кислоты). Это нетрудно объяснить тем, что бензольное кольцо способно усиливать поляризацию гидроксила в карбоксильной группе. Вот как это происходит:

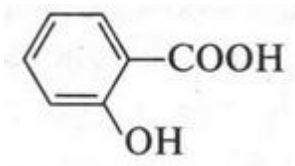


Бензойная кислота широко используется как антисептическое и консервирующее средство, применяется в производстве красителей, лекарственных средств, душистых веществ и полимеров. Особенно известны ее производные, например этиловый эфир *пара*-аминобензойной кислоты (анестезин).



Применяют в медицине в качестве обезболивающего средства. Интересно, что это вещество известно еще с 1830 г., но использовать его в медицине стали только с 1902 г.

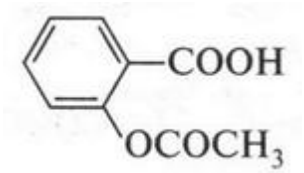
Еще большую известность получила *салициловая кислота.*



Около 250 лет назад англичанин Эдмунд Стоун попытался заменить кору хинного дерева, которая использовалась при лечении лихорадки, ивовой корой, о лечебных свойствах которой упоминал еще Гиппократ. Попытка оказалась удачной, и ива — привычное украшение европейского пейзажа — заменила в медицине хинное дерево, растущее в далекой Индии. Из экстракта ивовой коры в 1829 г. был выделен *салицин* — соединение салицилового спирта и глюкозы. Спустя девять лет итальянский химик Рафаэле Пириа (1814-1865) из салицина получил кислоту, названную им салициловой (от лат. *salix* — ива). В 1859 г. Г. Кольбе получил эту кислоту из фенолята, обрабатывая его оксидом углерода (IV) при нагревании и давлении. Впоследствии эта реакция стала промышленным способом получения салициловой кислоты. Г. Кольбе впервые изучил и антисептические свойства этой кислоты.

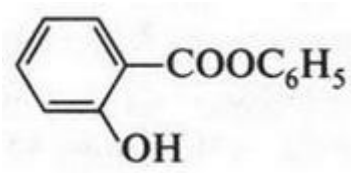
Салициловая кислота используется при получении красителей, фунгицидов, душистых веществ. Ее хорошо знают в пищевой промышленности: она используется в качестве антисептика при консервировании. Но особую роль она играет в получении лекарственных препаратов. Было давно известно, что соли салициловой кислоты (салицилаты) уменьшают боли при подагре, ревматизме и других заболеваниях. Однако ее

применяли только наружно (растворы, мази и т. д.), так как кислота довольно сильно раздражала слизистые оболочки. Поэтому особое внимание стали уделять не кислоте, а ее производным. И химики вместе с фармацевтами не ошиблись. Так, «закрыв» фенольную группу (основной «раздражитель»), им удалось получить препарат с другим, более щадящим действием. Таким «экраном» послужила ацетильная группа (CH_3CO). Так образовалась всем известная *ацетилсалициловая кислота (аспирин)*.



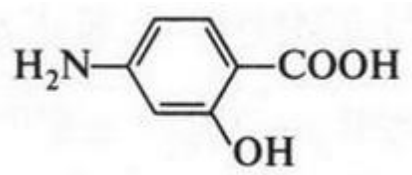
Аспирин стал применяться в медицине с 1899 г. в качестве жаропонижающего и болеутоляющего средства. Аспирин, наверное, самое распространенное из всех лекарств. Мы еще поговорим о нем подробнее в другом разделе, посвященном лекарствам.

Другое производное салициловой кислоты — ее фениловый эфир (салол).



Это вещество впервые получено в 1886 г. русским биохимиком Марцелием Вильгельмовичем Ненцким (1847-1901). Ученый занимался поисками антисептического препарата — производного салициловой кислоты, который не обладал бы раздражающим свойством. Его поиски увенчались успехом. Салол применяют при заболеваниях кишечника и почек в качестве дезинфицирующего средства.

Если ввести аминогруппу в *пара*положение к карбоксильной группе, то получим *пара*-аминосалициловую кислоту (сокращенно ПАСК).



ПАСК в комбинации с другими лечебными препаратами используется для лечения туберкулеза.

Кроме одноосновной бензойной кислоты, в арсенале химиков имеются и двухосновные ароматические карбоновые кислоты. В молекулах этих кислот карбоксильные группы занимают различное положение в бензольном кольце. Поэтому они — изомеры. Эти три изомера имеют общее название — *фталевые кислоты.*



орто-Фталевая кислота | *мета*-Фталевая кислота | *пара*-Фталевая кислота

Фталевые кислоты широко используются в органической химии. *Орто*-фталевую кислоту применяют для производства красителей, фталевого ангидрида, который, в свою очередь, используют при получении полимеров, пластификаторов и лекарственных препаратов. Эта кислота легко образует диметиловый эфир, который при взаимодействии с этиленгликолем дает полимерный продукт — полиэфир. Этот эфир применяют для изготовления текстильного волокна — *лавсана (дакрона, кримплена)*.

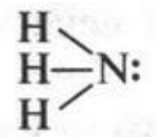
На этом мы заканчиваем рассказ о карбоновых кислотах — интереснейших органических соединениях. Мир органических кислот чрезвычайно разнообразен. Но какими бы они ни были по строению, как бы ни отличались между собой, у них есть общее свойство — при диссоциации они способны отщеплять водород в виде протона от карбоксильной группы. Это их основное свойство, главное отличие от других органических соединений.

Но если протон отщепляется, то должно же существовать и другое вещество, которое этот протон присоединит...

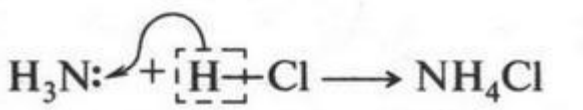
Об этом поговорим ниже.

6.5. От аммиака к аминам

Наверное, многие слышали, что существует газ — аммиак. Вот его структурная формула:

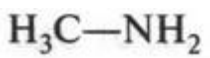


Аммиак — слабое основание. Этим он обязан неподеленной паре электронов на атоме азота (они обозначены в формуле двумя точками). Действительно, если на аммиак подействовать кислотой, то ее протон будет связываться с атомом азота при помощи этих электронов. В результате образуется соль:



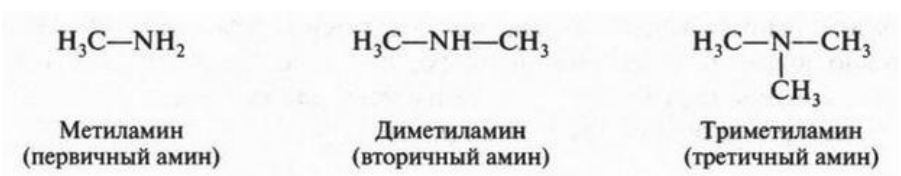
Хлорид аммония

Аммиак — соединение неорганическое, но если атом водорода в молекуле аммиака заместить на радикал, то получим органическое вещество — *амин* (например, метиламин).



Метиламин

В зависимости от числа замещенных водородных атомов в молекуле аммиака различают амины *первичные, вторичные* и *третичные.*



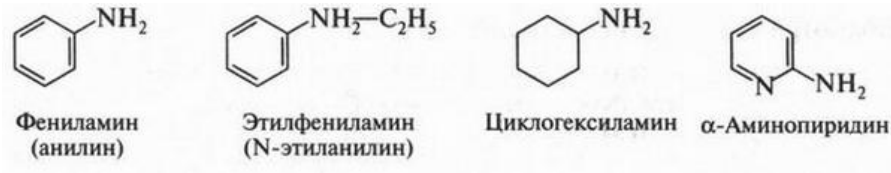
Метиламин (первичный амин)

Диметиламин (вторичный амин)

Триметиламин (третичный амин)

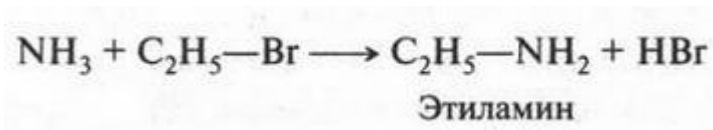
Радикалы, замещающие водородные атомы, могут быть не

только алифатическими, но и ароматическими, алициклическими и даже гетероциклическими.

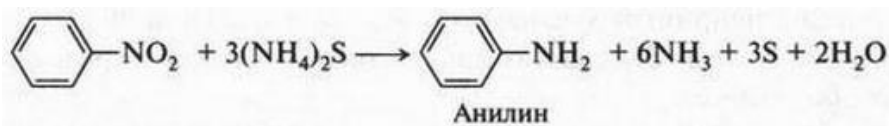


Для получения аминов существует много способов, но главные из них — реакция Гофмана (алкилирование аммиака) и восстановление нитросоединений. Рассмотрим эти реакции.

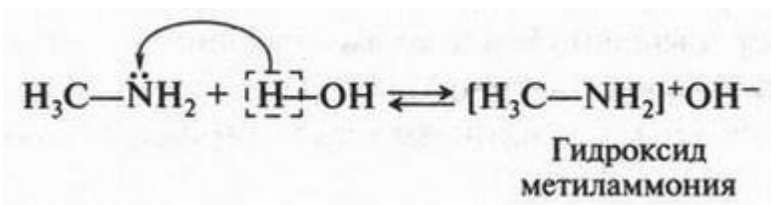
Алкилирование аммиака (замена атомов водорода в молекуле аммиака на радикалы) провел одновременно с А. Вюрцем немецкий химик Август Вильгельм Гофман (1818-1892), нагревая галогеноводороды с аммиаком:



Восстановление ароматических нитросоединений в амины впервые осуществил в 1842 г. Н. Н. Зинин. Он действовал на нитробензол сульфидом аммония и получил ароматический амин — *анилин*:

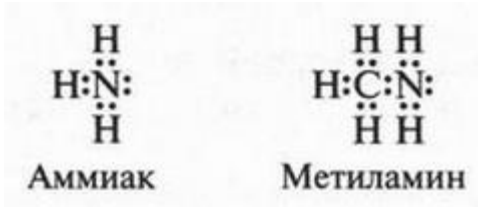


Амины, будучи производными аммиака, имеют с ним много общего. Так, водные растворы аминов проявляют щелочную реакцию:

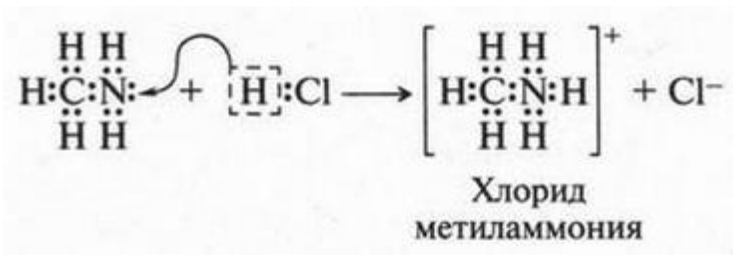


В этом случае протон связывается с атомом азота, а гидроксильная группа остается свободной. Она-то и определяет

щелочные свойства. Таким образом, амины, как и аммиак, обладают основными свойствами. Это хорошо видно из электронного строения молекул аммиака и амина. В этих соединениях на атоме азота имеется неподеленная электронная пара, которая способна связывать протон.



Посмотрите, как это происходит:



Эта реакция подтверждает сделанный ранее вывод: кислоты — это вещества, способные отдавать протон, а основания — вещества, присоединяющие его.

Итак, амины — органические основания. Но оказалось, что они обладают большей основностью, чем аммиак! Конечно, этот факт не является неожиданностью и его легко объяснить. Вся причина в углеводородном радикале, который связан с атомом азота. Этот радикал способен «отталкивать» от себя электронную плотность в сторону этого атома. В результате на нем создается избыточная электронная плотность, которая вместе с парой электронов азота прочно удерживает протон.

Низшие амины (метиламин, диэтиламин и др.) при обычных условиях — газы с неприятным запахом (запах испорченной рыбы), хорошо растворимые в воде. Высшие амины — твердые, нерастворимые в воде вещества без запаха.

Амины нашли применение в химической промышленности. Они используются в производстве препаратов для борьбы с вредителями сельского хозяйства, ускорителей вулканизации каучуков, ПАВ, лекарственных средств и красителей. Высшие амины используются даже в строительстве. Так, их вводят в уплотняющие составы, замазки, дорожные покрытия. Это

улучшает прилипаемость материалов к влажным поверхностям.

Если в молекуле амина имеются две аминогруппы, то это — диамины. Например:

$$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$$

Гексаметилендиамин

Этот диамин является одним из исходных веществ для получения важного полимера — *найлона (анида):*

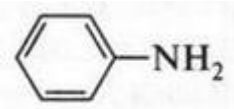
$$nH_2N—(CH_2)_6—NH_2 + nHOOC—(CH_2)_4—COOH \longrightarrow$$

Гексаметилендиамин Адипиновая кислота

$$\longrightarrow [—NH—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_4—CO—]_n + nH_2O$$

Найлон (анид)

Из ароматических аминов особое значение имеет *анилин.*



С историей открытия анилина связано несколько имен выдающихся химиков мира, которые независимо друг от друга открыли этот замечательный продукт. В 30-е гг. XIX в. немецкий химик Ф. Рунге начал интенсивные работы по изучению каменноугольной смолы. Германия сильно отставала от Англии в этих исследованиях. Это тревожило ученого, как патриота своей страны. Англия, в отличие от Германии, располагала большими запасами каменного угля. Хорошо поставленное шахтное дело позволило Англии наладить производственное получение кокса для металлургии, а светильный газ использовать для освещения городов. В то же время Германия даже во второй половине XIX в. вынуждена была закупать значительную часть каменного угля для пароходов и паровозов. Поэтому серьезные исследования по переработке каменноугольной смолы в этой стране почти не проводились. Ф. Рунге был первым химиком, который взялся за систематическое изучение этого продукта. В результате в каменноугольной смоле ученый обнаружил несколько новых органических соединений (пиррол, хинолин, розоловую кислоту и др.). В 1839 г. Ф. Рунге выделил ксианол, который, как

оказалось, был получен еще в 1826 г. при перегонке индиго с известью и назван кристаллином. Этот же продукт получил в 1841 г. К. Фрицше при нагревании индиго с раствором едкого кали и назвал его анилином (от исп. *анил* — индиго). Через два года тот же продукт был получен Н. Н. Зининым при восстановлении нитробензола сульфидом аммония и назван бензидамом. Идентичность ксианола, кристаллика, анилина и бензидама была установлена в 1843 г. А. Гофманом. Оказалось, что все эти названия характеризуют один и тот же продукт — очень важный ароматический амин, за которым потом закрепилось одно название — анилин.

Обратите внимание, каким способом получали анилин эти ученые. Если Ф. Рунге выделил его из каменноугольной смолы (анилин содержится в ней в незначительных количествах), а двое других ученых — из красителя индиго, то Н. Н. Зинин



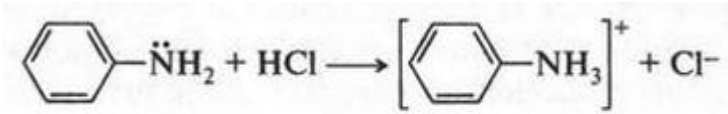
Николай Николаевич Зинин (1812—1880)

сделал то, что не удалось ни одному из этих химиков: он синтезировал анилин из другого органического вещества — нитробензола. Такой метод получения ароматических аминов вскоре был назван «реакцией Зинина». «Если бы Зинин не сделал ничего больше, кроме превращения нитробензола в анилин, то имя его и тогда осталось бы написанным золотыми буквами в истории химии». Эти слова произнес А. Гофман на могиле Н. Н. Зинина в 1880 г.

Реакция Зинина легла в основу производственных процессов, возникших в XIX в. в промышленности синтетических красителей, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов и многих других соединений.

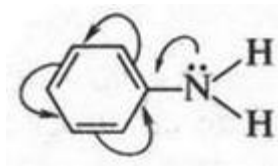
Анилин — бесцветная маслообразная жидкость, малорастворимая в воде. Легко окисляется кислородом воздуха. При этом она желтеет, а потом приобретает темно-бурый цвет.

Химические свойства анилина определяются аминогруппой и бензольным кольцом. Как и в случае обычных аминов, атом азота имеет неподеленную пару электронов, которые способны присоединять протон кислоты:



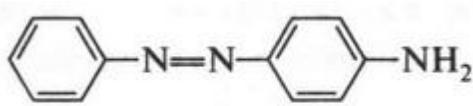
Солянокислый анилин

Как видите, анилин также обладает основными свойствами. Однако они выражены гораздо слабее, чем у аммиака, а тем более у алифатических аминов. Это можно объяснить тем, что неподеленная электронная пара на атоме азота в молекуле анилина вступает во взаимодействие с π-электронами бензольного кольца. В результате этого электронная пара несколько смещается в сторону кольца, а атом азота приобретает более положительный характер. Поэтому его склонность к присоединению протонов снижается.

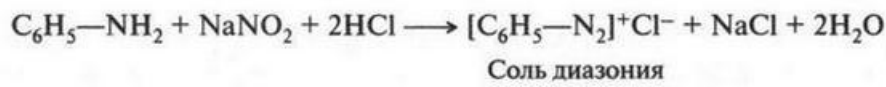


Анилин вступает в те же реакции, что и алифатические амины. Однако у него имеются и свои особенности. Например, он легко окисляется. При этом, как говорилось выше, анилин даже на воздухе меняет свой цвет до темной окраски. Но особенно легко анилин окисляется под влиянием сильных окислителей. В этом случае он превращается в «черный анилин» — краситель черного цвета. Особенно легко окисляются ароматические диамины (например, фенилендиамин). Продукты, которые при этом образуются, используют для окраски искусственного меха в черный цвет, а также в косметике (краситель «урсол»).

Из анилина можно получать много очень ценных веществ. Это — анилиновые красители, лекарственные препараты, фотоматериалы, полимеры и др. Например, число анилиновых красителей (азокрасителей) в настоящее время превышает 2 тыс. Первый и самый простой азокраситель — «анилиновый желтый» был получен в 1861 г.

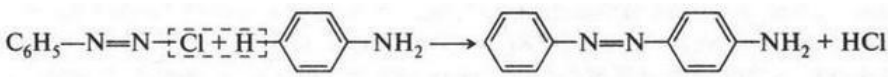


Сама реакция *(реакция диазотирования),* благодаря которой стало возможным получение азокрасителей, была открыта немецким химиком Петером Гриссом (1829-1888) раньше — в 1858 г. Вот эта реакция:



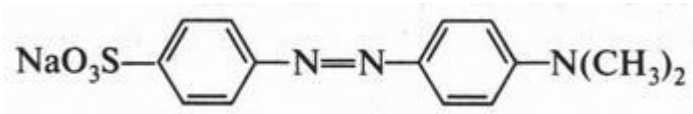
Соль диазония

В результате взаимодействия образовавшейся соли диазония с ароматическими аминами или фенолами получают азокрасители.



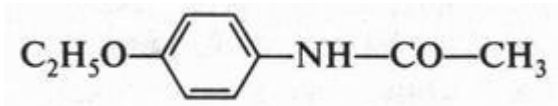
Краситель «анилиновый желтый»

Приведем пример еще одного азокрасителя — «метилового оранжевого»:

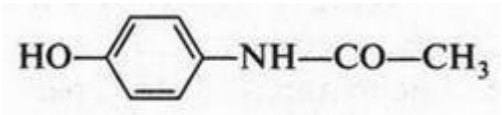


Окраска этого красителя меняется в зависимости от характера раствора: в щелочной и нейтральной среде его цвет желтый, а в кислой — красный. Поэтому такой краситель применяют в качестве индикатора (метилоранж).

Несмотря на то что сам анилин — довольно ядовитое вещество (разрушает красные кровяные тельца), его некоторые производные находят применение в медицине. Наверное, вы слышали о препарате — *фенацетине,* который раньше использовали в качестве жаропонижающего и болеутоляющего средства:



В наши дни фенацетин заменил близкий по строению *парацетамол*:



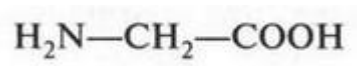
Глава 7
Удивительные сочетания



7.1. «Кирпичики» для гигантов

Среди многомиллионной «армии» органических соединений есть такие вещества, которые сочетают в себе свойства двух или даже более веществ. Кстати, таких соединений немало. Сейчас мы расскажем о веществах, молекулы которых содержат одновременно и карбоксильную группу, и аминогруппу. Такие соединения называются *аминокислотами.* Нетрудно догадаться, что они обладают свойствами как кислоты, так и основания. Это и понятно: карбоксильная группа отвечает за кислотные свойства, а аминогруппа — за основные. И все же удивительно! Одно и то же вещество, а ведет себя по-разному в зависимости от условий.

Самой простой по строению аминокислотой является аминоуксусная кислота — глицин.



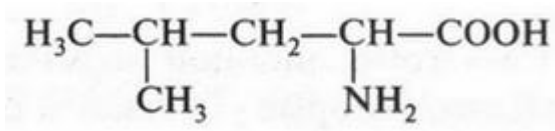
$$H_2N—CH_2—COOH$$

В молекуле этой кислоты аминогруппа и карбоксильная группа связаны с одним и тем же углеродным атомом. Такие кислоты называются α-аминокислотами. Если эти группы разъединяются двумя группами CH_2, то кислоты относят к β-кислотам, если между ними три группы CH_2, — к γ-кислотам и т. д.

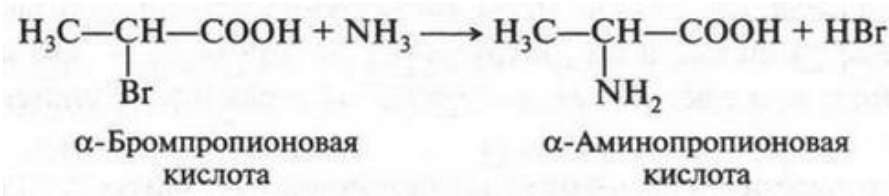
Аминоуксусную кислоту (глицин) выделил в 1820 г. французский химик и ботаник Анри Браконно (1780-1854) путем гидролиза белка желатины. Однако есть сведения, что первая аминокислота была получена еще в 1808 г. из сока спаржи.

Аминокислоты — очень важные соединения. Они являются основными «кирпичиками», из которых построены огромные молекулы белков. Это было впервые установлено немецким химиком Эмилем Фишером (1852-1919), который много сделал для установления строения этих сложных веществ. Впоследствии открытие Э. Фишера было подтверждено исследованиями многих ученых мира.

Вначале аминокислоты получали гидролизом белковых веществ. Затем были сделаны первые попытки получить эти соединения синтетическим путем. Первой аминокислотой, полученной синтетически в 1897 г., был лейцин.

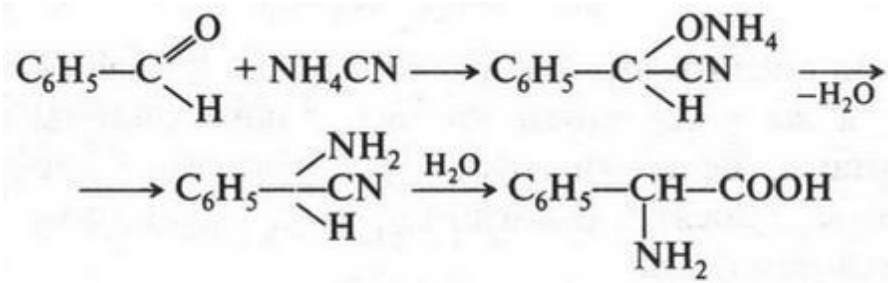


В настоящее время существует достаточно много способов получения аминокислот. Чаще всего их получают замещением атома галогена на аминогруппу в галогенозамещенных кислотах:



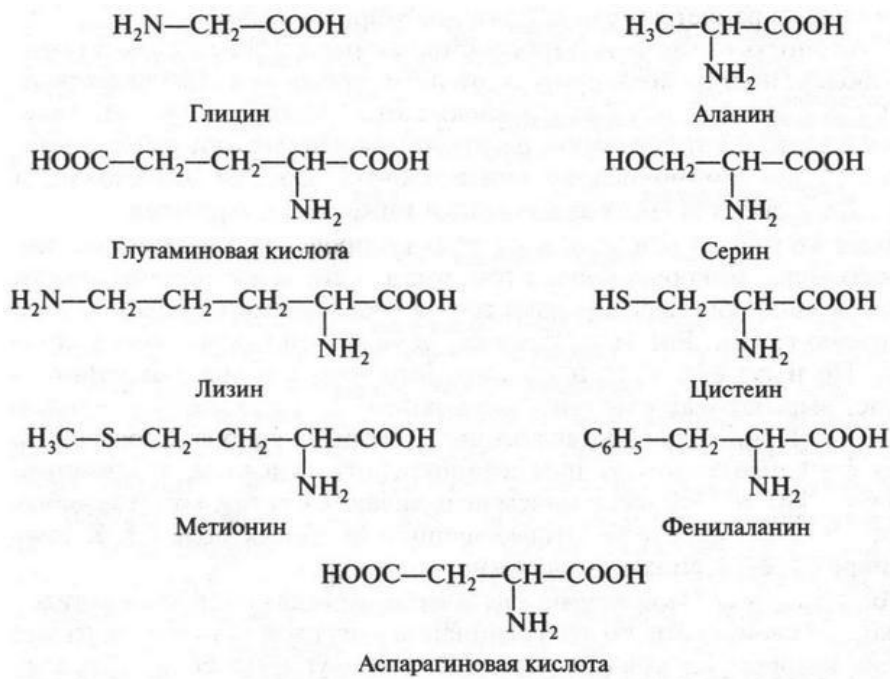
Удобный метод получения α-аминокислот предложил Н. Д. Зелинский. Для этого он использовал альдегиды и кетоны:





Фениламиноуксусная кислота

Наибольшую роль играют α-аминокислоты. Именно они являются структурными элементами природных белковых веществ. Таких «белковых» аминокислот насчитывается около 20. Приведем некоторые из них.



Глицин

Аланин

Глутаминовая кислота

Серин

Лизин

Цистеин

Метионин

Фенилаланин

Аспарагиновая кислота

Известно, что живой организм синтезирует белки из аминокислот. Но что является источником этих кислот? Некоторые из них образуются в самом организме из различных продуктов питания. Такие аминокислоты называют *заменимыми.* Но есть и *незаменимые* кислоты, которые организмом не синтезируются, а поступают в него с продуктами питания. Таких аминокислот восемь: валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин,

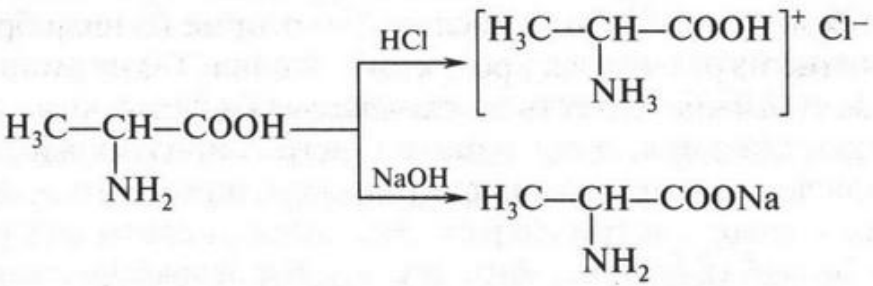
метионин, фенилаланин и триптофан. Эти аминокислоты содержатся в полноценных белках (в молоке, мясе, яйцах). Взрослому человеку необходимо в сутки около 100 г белков, содержащих незаменимые аминокислоты. При этом совсем неважно, в каком виде поступают в организм аминокислоты: в виде набора аминокислот или в виде белка. Важно, чтобы эти кислоты поступили в организм! Заменить эти аминокислоты нельзя ничем — ни жирами, ни углеводами.

Оказалось, что аминокислотами можно обогащать продукты питания. При этом пища становится не только вкуснее, но и питательнее. Например, если к овощному блюду добавить совсем немного глутаминовой кислоты, то вам может показаться, что вы едите не только овощи, но и... курятину. Кстати, эту кислоту с успехом используют в медицине для лечения нервных, психических и других заболеваний. Глутаминовая кислота предохраняет даже от отравления угарным газом!

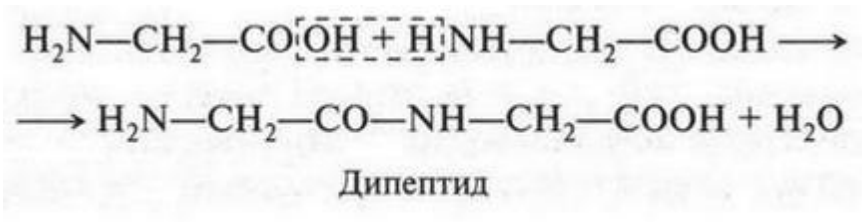
Потребность в аминокислотах постоянно растет. И не только для питания людей, но и на подкормку скота и для приготовления лекарственных препаратов. Где же брать аминокислоты? Можно, конечно, получать из белков. Но это связано с разрушением ценных питательных продуктов. Можно аминокислоты синтезировать. Однако это сложно и дорого. Да и качество таких аминокислот ниже, чем природных.

И все же ученые нашли «работника» по производству аминокислот. Им оказались... микробы! Дело в том, что для своей жизнедеятельности некоторые микробы вырабатывают гораздо больше аминокислот, чем им необходимо самим. Вот эти «излишки» и являются источником аминокислот. Но и тут есть свои проблемы. Микроорганизмы, найденные в природе, вырабатывают не одну аминокислоту, а несколько — каждой понемногу. Пришлось «заставить» некоторых микробов производить только одну необходимую нам аминокислоту. Кислоты, получаемые этим способом, практически ничем не отличаются от тех, которые добываются обычным способом — разрушением белковых молекул. К тому же «микробные» аминокислоты намного дешевле.

Поскольку в молекуле аминокислот «уживаются» группы с противоположными свойствами, то эти соединения могут вступать в химические реакции, которые, казалось бы, противоречат друг другу. Например, аланин образует соли как с кислотами, так и с основаниями:



Но в этом нет ничего удивительного. Мы же говорили, что аминокислота — одновременно и кислота, и основание. Аминокислоты способны даже взаимодействовать друг с другом — за счет аминогруппы одной молекулы и карбоксильной группы — другой:



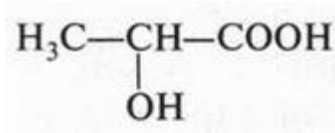
Дипептид

В результате такой реакции между остатками аминокислот устанавливается *пептидная (амидная)* связь —CO—NH—. Образовавшаяся молекула — *дипептид* — снова содержит две группы (амино- и карбоксильную), которые способны опять взаимодействовать с другими молекулами аминокислот. В результате образуются огромные молекулы — *полипептиды,* из которых состоит белок. Но об этих молекулах-гигантах речь пойдет ниже.

7.2. И в организме, и в кислом молоке...

Расскажем еще о двух кислотах, которые присутствуют в нашем организме и принимают самое непосредственное участие в его жизнедеятельности. Более того, одна из этих кислот присутствует практически во всех молочных продуктах — в кислом молоке, твороге, сметане, сыре, простокваше. Эта же кислота, находясь в организме, служит своеобразным сигналом физической усталости организма. Что же это за кислота?

В воздухе всегда присутствуют микроорганизмы. Попадая в молоко, даже пастеризованное, некоторые из них (молочнокислые бактерии) начинают интенсивно размножаться. Правда, на холоде этот процесс идет медленнее. Но все же идет. Для размножения бактерий необходима энергия, и они ее получают, расщепляя молекулы сахара — *лактозы (молочный сахар)* — на четыре части. Это называют *молочнокислым брожением.* Было установлено, что эти четыре части — не что иное, как четыре молекулы карбоновой кислоты, содержащей гидроксильную группу. Такие кислоты называют *гидроксикислотами.* Гидроксикислота, которая образуется при молочнокислом брожении, называется *молочной кислотой.*



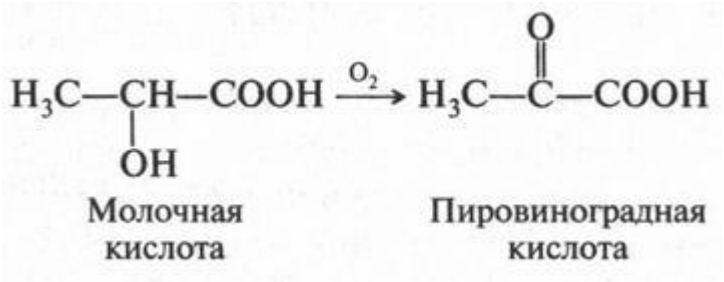
Свое название эта кислота получила в связи с ее образованием в прокисшем молоке. Именно она и придает кислому молоку «кислый» запах.

Молочнокислое брожение наблюдается при приготовлении многих продуктов — сыра, квашеной капусты и т. д. Молочная кислота образуется даже при силосовании кормов для животных. Она образуется также в процессах обмена веществ в живом организме.

Впервые молочную кислоту выделил в 1780 г. шведский химик К. Шееле. Но с тех пор прошло слишком много времени, и в настоящее время химики научились получать эту кислоту синтетически. Однако наиболее выгодным способом является брожение отходов сахарного производства (мелассы) под влиянием ферментов.

Молочная кислота — тоже непростое соединение. Ведь в ее молекуле содержатся две группы — карбоксильная и

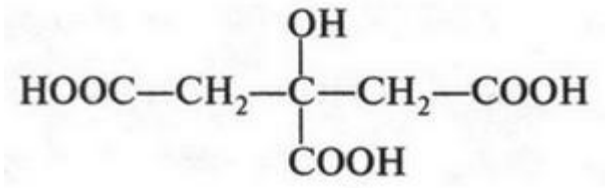
гидроксильная. Поэтому она обладает свойствами кислоты и спирта. Например, как кислота, она образует соли, сложные эфиры и т. д. В то же время, проявляя свойства спиртов, молочная кислота дает алкоголяты, простые эфиры и другие соединения. При окислении молочная кислота превращается в *пировиноградную кислоту*:



Вы видите из формулы пировиноградной кислоты, что она содержит в молекуле карбонильную группу. Следовательно, она — *кетонокислота.*

Пировиноградная кислота — важный промежуточный продукт жизнедеятельности организма. Она образуется в числе других соединений, когда молекула глюкозы расщепляется с выделением энергии. Без энергии организм не может существовать. А вот что происходит с пировиноградной кислотой? Это зависит от поступления кислорода в организм. Если кислорода достаточно, то кислота, теряя CO_2, превращается в уксусную кислоту, которая в конце концов может перейти в CO_2 и воду. Но если кислорода не хватает (это происходит в мышцах при тяжелой работе), то глюкоза, расщепляясь, образует значительное количество пировиноградной кислоты. При большой физической нагрузке кровь не успевает поставлять в мышцы достаточно кислорода, чтобы превращать всю пировиноградную кислоту в уксусную. В результате пировиноградная кислота начинает восстанавливаться в молочную. Чем больше молочной кислоты накапливается в мышцах, тем сильнее они ощущают... усталость. В конце концов наступает момент, когда мышцы уже не в состоянии работать. В них скопилось много молочной кислоты. Это уже сигнал — нужен отдых. Отдыхая, мышцы «набираются» кислорода, чтобы с его помощью избавиться от молочной кислоты, превратив ее снова в пировиноградную кислоту (при окислении). Вот почему после бега или тяжелой работы человек продолжает тяжело дышать: кислородная недостаточность компенсируется не сразу. Необходимо время, чтобы организм насытился кислородом.

К числу довольно распространенных гидроксикислот относится *лимонная кислота.*



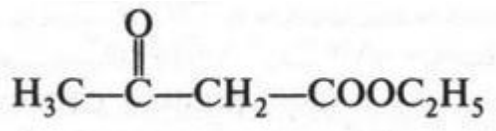
Эта кислота впервые была получена К. Шееле в 1785 г.

В настоящее время лимонную кислоту получают при грибковом брожении глюкозы или мелассы.

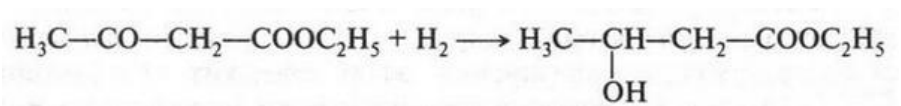
Где используются гидроксикислоты? Молочная кислота применяется в производстве лекарственных средств, пластификаторов, при крашении тканей, в кожевенной промышленности. Лимонная кислота находит применение в производстве ароматизирующих веществ для пищевой промышленности. Незаменима она в качестве консерванта и для очистки и шлифовки нержавеющей стали и других металлов.

7.3. Двуликие вещества

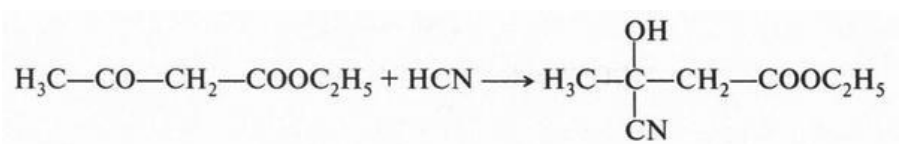
В органической химии встречаются и такие вещества, которые напоминают «двуликого Януса», так как могут одновременно существовать в разных «лицах». Таким соединением является, например, *ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты)*.



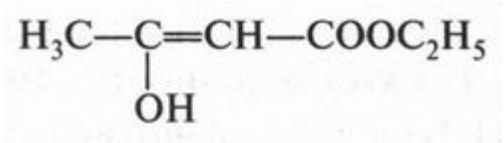
Это необычное вещество было получено в 1863 г и долгое время не давало покоя химикам. Они часто спорили по поводу того, какое строение приписать этому соединению. Казалось бы, чего проще: ацетоуксусный эфир содержит карбонильную группу, а это значит, что вещество будет вступать в реакции, характерные для кетонов. Так и оказалось. Например, при восстановлении ацетоуксусного эфира образуется вторичный спирт:



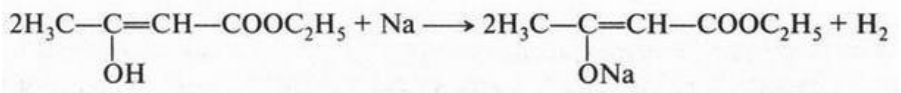
Это обычная реакция кетонов — органических соединений, содержащих карбонильную группу. При восстановлении они всегда дают вторичные спирты. А вот еще одна реакция, характерная для кетонов, — реакция с синильной кислотой:



Известны и другие реакции, которые подтверждают кетонное строение ацетоуксусного эфира. Однако все было гораздо сложнее. Другие химики, а их было немало, утверждали совсем обратное: ацетоуксусный эфир — непредельный спирт.

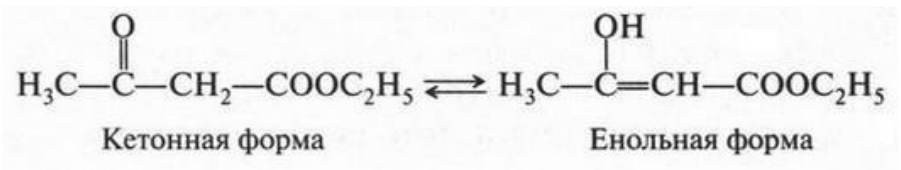


Они не только утверждали, но приводили убедительные факты. Например, ацетоуксусный эфир вступает в реакцию с бромом и ведет себя как непредельное соединение. Более того, это вещество, оказывается, реагирует с металлическим натрием, образуя алкоголят — натрийацетоуксусный эфир:



Не правда ли, странно? Одно и то же вещество, а ведет себя то как кетон, то как непредельный спирт.

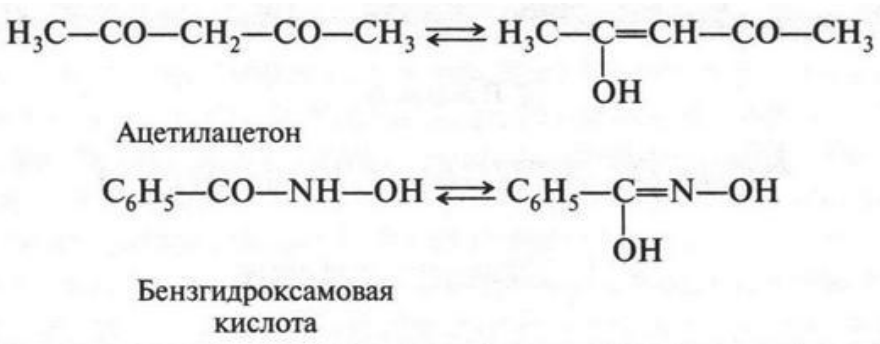
Ожесточенные споры не прекращались долго. Но наконец-то химики поняли, в чем дело. В их руках необычное вещество. Оно может пребывать в разных формах, имеющих разное строение. Одну форму назвали *кетонной,* а другую — *енольной* (*ен* — двойная связь, а *ол* — спирт). Эти две формы постоянно переходят друг в друга и получили название *таутомеров* (от греч. *tauto* — тот же самый и *meros* — часть):



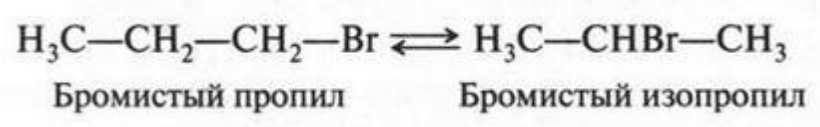
Такое сосуществование двух форм, постоянно переходящих (в зависимости от условий реакции) друг в друга, назвали *таутомерией.* В обычных условиях ацетоуксусный эфир содержит 93% кетонной и 7% енольной форм. Но такое содержание форм непостоянно, оно зависит от растворителя и температуры. Например, при охлаждении до -70 °С кетонная и енольная формы становятся устойчивыми, раздельно существующими изомерами. Так что в условиях антарктической зимы пришлось бы говорить не о таутомерии двух форм, а о простой изомерии. Другими словами, в этих суровых условиях две формы не переходили бы друг в друга, а существовали бы раздельно, как обычные изомеры.

Но не только ацетоуксусный эфир способен на такую «двойственность». Немало и других веществ, которые ведут себя подобным образом. Например, ацетилацетон и гидроксамовые

кислоты:

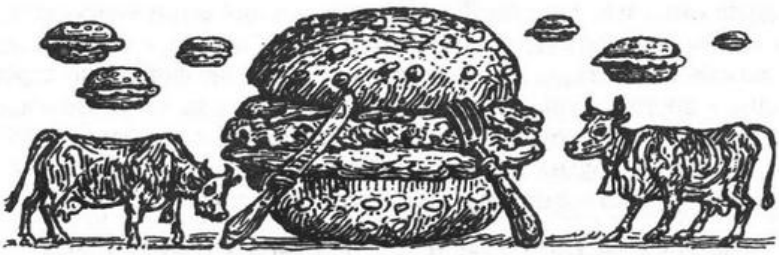


Вот и здесь мы видим две формы. Правда, та форма, которая изображена слева, более устойчива. Часто бывает так, что вещества, устойчивые при обычных условиях, при нагревании способны находиться в двух формах, переходящих друг в друга. Так, обычные бромистый пропил и бромистый изопропил, устойчивые и раздельно существующие изомеры, при нагревании до 250 ˚С могут сосуществовать друг с другом в таутомерном равновесии:



Вот какие чудеса бывают в органической химии!

Глава 8
Белки, жиры и углеводы



8.1. Основа жизни

Наиболее важными соединениями, которые входят в состав живых организмов, являются белки (протеиды). Белки служат основой всего живого на нашей планете.

Белки играют огромную биологическую роль, являясь тем основным веществом, из которого построены клетки животного организма (в растительных клетках белка содержится меньше). Однако и в жизни растений белки играют такую же важную роль, как и в жизни животных.

Белки участвуют в важнейших процессах живого организма — обмене веществ, размножении, росте организма, работе мышц, желез и т. д. Белки входят в состав многих ферментов, гормонов, нуклеопротеидов и др. Так, для каждой химической реакции, протекающей в живом организме, необходим строго «свой» фермент, а значит, и «свой» белок. Белки входят в состав пищевых продуктов. Мы уже говорили, что ежедневно для здорового человека необходимо не менее 100 г белка.

Первым исследователем белков был итальянский ученый Якопо Бартоломео Беккари (1682-1766). В 1728 г. он выделил из пшеничной муки клейкую массу, которую назвал клейковиной. Оказалось, что ее свойства напоминали поведение веществ, выделенных из животных организмов. Например, и клейковина, и эти вещества при перегонке выделяли «летучие щелочи» (смесь аммиака и аминов). Уже в 1745 г. ученый пришел к важному выводу: в природе существуют особые вещества, которые встречаются и в растениях, и в животном мире. Так было положено начало изучению этих загадочных веществ. В 1838 г. голландский ученый Жерар Мульдер писал: «Есть в растениях и животных вещество, которое, без сомнения, является самым важным из всех известных веществ в живой природе и без которого жизнь на нашей планете была бы невозможна. Это вещество называют белком». Однако по совету Й. Берцелиуса ученый назвал такое вещество протеином (от греч. *протос* — первый, главнейший).

Однако дальнейшее изучение белков столкнулось с огромными трудностями. С одной стороны, белки оказались настолько сложными веществами, что химики на первых порах не знали, как к ним подступиться. С другой же стороны, ученые того времени располагали очень низким уровнем экспериментальных методов исследования в органической химии. Что же они могли противопоставить «тайне» белка? Свою интуицию, умение мыслить и еще, что не менее важно, свои умелые руки

экспериментатора. Но этого было недостаточно.

Однако уже тогда наметились основные методы работы с белками. Так, широкое распространение при изучении строения этих веществ получил *метод гидролиза* — расщепление белка под действием растворов кислот. В результате гидролиза белок распадался на менее сложные вещества — *аминокислоты.*

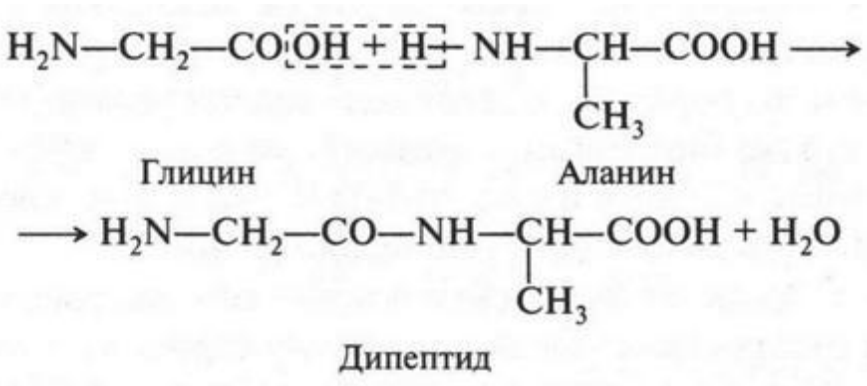
Итак, к концу XIX в. был накоплен экспериментальный материал, который позволял предположить, что белки состоят из более простых веществ — аминокислот. На съезде немецких естествоиспытателей в 1889 г. выступил немецкий химик Франц Гофмейстер с предложением рассматривать белковую молекулу как линейную, состоящую из остатков аминокислот.

С 1899 г. исследованием белков начал заниматься Э. Фишер — один из основоположников биоорганической химии. Он не только изучал свойства белков, но и пытался их синтезировать. В результате многолетних исследований Э. Фишер сделал важное обобщение: из аминокислот построены все белки — растительного, животного и микробного происхождения. Он также установил, что разные белки состоят из разных аминокислот и в разном количестве.

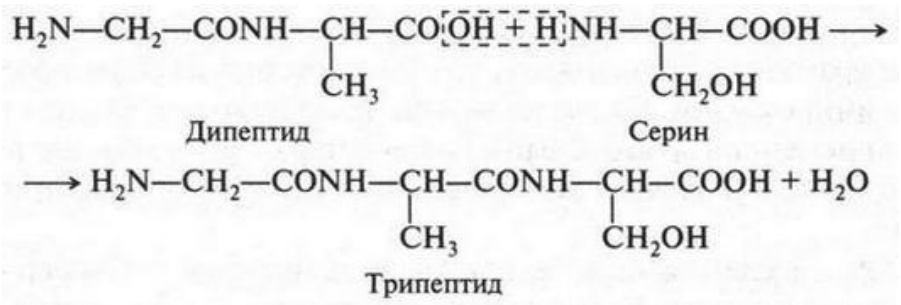
Однако огромное многообразие белков трудно было объяснить простым изменением количеств аминокислот, пусть даже и разных. По предположению Э. Фишера, такое многообразие может зависеть от различного взаимного расположения аминокислот в огромной молекуле белка. Это была гениальная догадка!

И все же перед ученым стоял другой, не менее важный вопрос: как связываются между собой аминокислоты в молекуле белка?

Еще в 1888 г. русский биохимик Александр Яковлевич Данилевский (1838-1923) высказал мысль о том, что аминокислоты в белках соединяются между собой при помощи амидной (пептидной) группировки —CO—NH—, которая образуется в результате взаимодействия между собой двух групп — карбоксильной и аминной. Эта мысль была подтверждена в 1902 г. Э. Фишером и Ф. Гофмейстером. Действительно, аминогруппа одной аминокислоты может взаимодействовать с карбоксильной группой другой аминокислоты. Например:



При присоединении к дипептиду третьей молекулы аминокислоты образуется трипептид и т. д.:



Такой процесс можно сравнить с постепенным нанизыванием бус на нить. При этом аминокислотные остатки соединяются друг с другом при помощи пептидных связей. Таким образом, белки представляют собой длинные нити последовательно соединенных друг с другом аминокислот — полипептиды. Так возникла полипептидная теория Э. Фишера. Чтобы доказать ее правильность, ученому потребовалось шесть лет упорного труда.

К началу 1902 г. уже было известно 17 аминокислот, входящих в состав белка. Э. Фишер начал серию опытов по получению некоторых полипептидов из этих аминокислот. В 1907 г. он синтезировал октадекапептид, содержащий 18 аминокислотных остатков! Еще дальше пошел его ученик — немецкий биохимик Э. Абдергальден (1877-1950), который в 1916 г. синтезировал полипептид, состоящий из 19 остатков аминокислот. По свойствам эти полипептиды напоминали природные белки. Они даже расщеплялись ферментами на аминокислоты. Подумать только: ферменты «признавали» эти полипептиды за природные белки!

Итак, было установлено, что белки представляют собой сложные органические соединения с высокой молекулярной

массой, молекулы которых состоят из большого числа аминокислотных остатков. А ведь это большое число образовано лишь двадцатью различными аминокислотами. Просто удивительно — весь мир, живой и растительный, построен из этих двадцати различных аминокислот! Но удивительным это кажется только на первый взгляд. Действительно, с увеличением количества аминокислот, участвующих в образовании белковой молекулы, число различных белков быстро растет. Другими словами, растет число изомеров белка. Например, если молекула белка состоит из 20 разных остатков аминокислот, то число всевозможных комбинаций структур белка достигает гигантской величины — $2 \cdot 10^{18}$. Вот откуда такое многообразие белков!

Однако белки нас удивляют еще и тем, что в их состав входят остатки только α-аминокислот. Вот еще одна загадка природы.

Но не следует думать, что молекула белка — всего лишь длинная цепочка с чередующимися аминокислотными остатками. Конечно, очень важно знать порядок такого чередования в полипептидной цепи, определяющей *первичную структуру* молекулы белка (рис. 25). Стоит заменить только один аминокислотный остаток другим или даже поменять его место в цепи — сразу же резко меняются свойства белка. Например, если в молекуле гемоглобина, содержащей 574 аминокислотных остатка, вдруг произойдет случайная подмена глутаминовой кислоты на валин или даже изменятся места их взаимного расположения в полипептидной цепи, то это может печально закончиться — такой сбой вызовет тяжелое заболевание. Поэтому любой белок состоит из строгой последовательности аминокислотных остатков. Однако, к нашему счастью, живая природа сама по себе редко ошибается. Хотя вероятность такой ошибки огромна. Помните, сколько различных комбинаций (изомеров) образуется из 20 различных аминокислот? Но если их и не двадцать, а меньше, то и тогда таких перестановок будет вполне достаточно. Вот почему важно знать последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

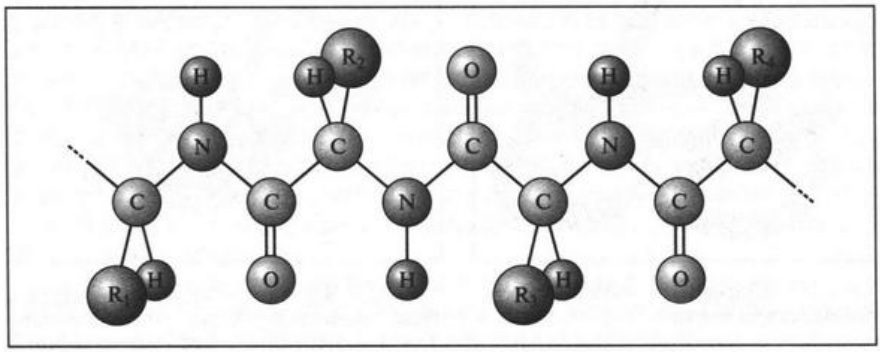
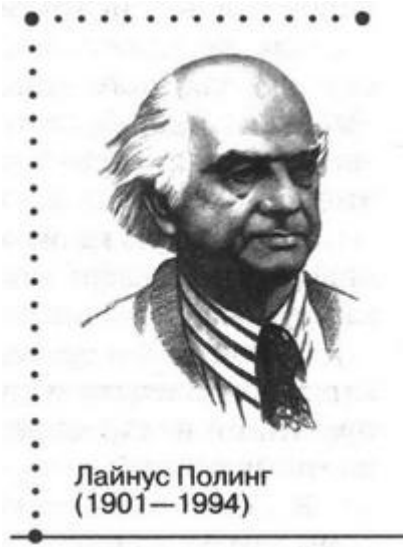


Рис. 25. Первичная структура молекулы белка

Однако сложность строения молекулы белка не ограничивается только первичной структурой. Оказывается, полипептидная цепь в зависимости от первичной структуры принимает определенное расположение в пространстве. Такое пространственное расположение также бывает различным. В связи с этим различают вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Рассмотрим вначале *вторичную структуру*. Как уже говорили, огромная молекула белка — не только длинная нитеобразная цепь. У многих белков эта цепь скручена в цилиндрическую спираль. Выдающийся американский химик и физик Лайнус Полинг (1901-1994) установил в 1951 г., что полипептидная цепь α-кератина (опорный белок) имеет форму спирали (α-спираль). Такую спираль можно представить как винт с левой резьбой, у которого на один оборот приходится 3,6 остатка аминокислоты. При этом отдельные витки спирали удерживаются многочисленными



Лайнус Полинг
(1901—1994)

водородными связями, которые образуются внутри полипептидной цепи между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода аминогруппы (рис. 26). Спиральная структура имеется у многих белков. Правда, ее легко разрушить, например, нагреванием или растворителем, который сам образует водородные связи. В этом случае спираль превращается в неупорядоченный клубок.

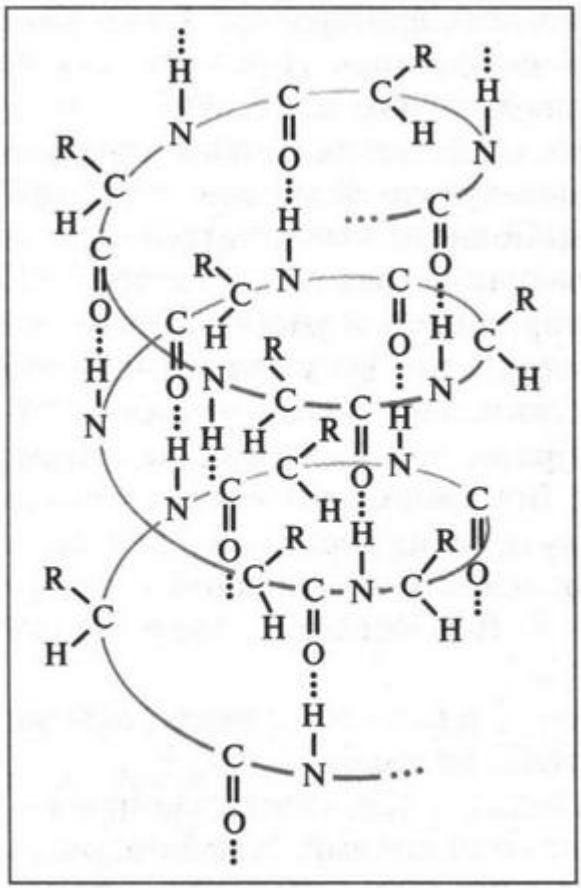


Рис. 26. **Пример вторичной структуры молекулы белка**

Однако закрученная в спираль полипептидная цепь может принимать в пространстве еще более сложную конфигурацию (структуру). Такая спираль способна скручиваться в клубок (рис. 27), как это происходит с новой спиралью от электрической плиты. Вызвано это тем, что водородные связи образуются не только между карбонильной группой и аминогруппой, но и между этими группами и молекулами воды. При этом некоторые из этих

групп разворачиваются в ту сторону, где их «ждут» молекулы воды. В результате такой пространственной ориентации некоторые участки спирали вынуждены сближаться, спираль при этом изгибается и возникает клубок. Это — *третичная структура.* Белки, молекулы которых состоят из одной полипептидной цепи, имеют только первичную, вторичную и третичную структуры. Если же в состав молекулы белка входят две или более полипептидных цепей, то образуется четвертичная структура.

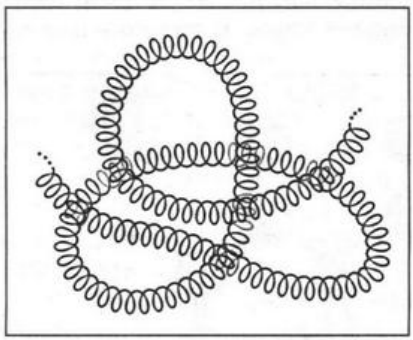


Рис. 27. Пример третичной структуры молекулы белка

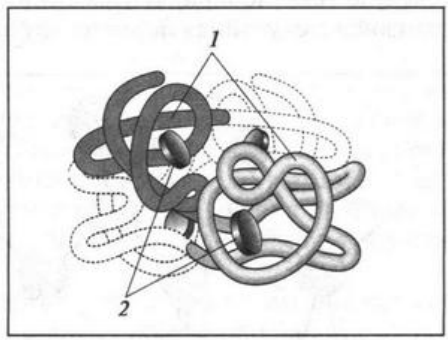


Рис. 28. Пример четвертичной структуры молекулы белка (гемоглобина): *1* — полипептидные цепи; *2* — группы гема (порфирин крови)

Четвертичная структура — это объединение нескольких полипептидных цепей в единый, очень сложный комплекс. Он определяет все свойства белка. Четвертичную структуру имеет, например, гемоглобин (рис. 28). В состав его молекулы входят четыре полипептидные цепи. С каждой цепью связана одна особая группа — *гем*, к которой присоединяется молекула кислорода.

В настоящее время ученые многих стран ведут интенсивные исследования белков, в том числе ферментов и гормонов. Все эти работы направлены к одной цели — химическому синтезу белка. Синтез белка — труднейшая задача, и для ее решения нужно ответить на многие сложные вопросы. Первый из них — установление строения белковых молекул, расшифровка их структуры. Если этот вопрос решить, то можно подойти и к решению второго вопроса: к синтезу более простых веществ, но построенных по тому же типу, что и белки. Такими веществами являются, например, полипептиды.

Как же химики и биологи устанавливают аминокислотный состав белков? Для этого они используют чаще всего метод гидролиза, который, как известно, состоит в том, что на белок действуют или ферментами, или кипятят его в растворе соляной

кислоты несколько часов. При этом белок распадается на отдельные аминокислоты.

Но знать, из каких аминокислот построен белок, — это одно, а расшифровать, в какой последовательности эти аминокислоты соединены между собой в полипептидной цепи, — совсем другое!

С этой целью приходится проводить гидролиз постепенно, последовательно отщепляя одну молекулу аминокислоты за другой, определяя при этом и их строение. Можете представить, какая это сложная и кропотливая работа!

В 1954 г. была одержана первая большая победа — расшифрована структура белка инсулина, регулирующего сахарный обмен в организме. Чтобы установить формулу этого гормона, английскому биохимику Фредерику Сенгеру потребовалось 10 лет. Формула молекулы этого белка — $C_{254}H_{377}O_{75}N_{65}S_6$. Оказалось, что эта молекула состоит из двух полипептидных цепей. В состав одной из них входит 21 аминокислотный остаток, а в состав второй — 30. Эти полипептидные цепи связаны друг с другом S—S-связями. За расшифровку строения белков, в том числе и инсулина, в 1958 г. Ф. Сенгер был удостоен Нобелевской премии. Почему же ученый выбрал инсулин, а не другой белок? Во-первых, потому, что, как ему показалось, изучив строение этого гормона, можно будет понять, почему он так активен, чем вызвана его способность автоматически регулировать содержание сахара в крови. Во-вторых, что не менее важно, этот белок удалось получить в чистом виде. Это очень важно для опытов. В-третьих, молекула инсулина не так уж и сложна. Среди других белков, сложнейших по структуре, молекула этого гормона — просто «карлик» (хотя этот «карлик» содержит 777 атомов!). Однако, несмотря на кажущуюся простоту этого белка, на расшифровку каждой полипептидной цепи Ф. Сенгер потратил по одному году. Еще восемь лет ушло на решение других вопросов, связанных с установлением места расположения мостиков, соединяющих обе цепи, как закручены и как уложены полипептидные цепи и т. д. Вот как трудно решалась проблема с установлением строения этого важного для человека гормона. Однако работа Ф. Сенгера имела и другое значение — она наметила основные пути синтеза этого гормона. В результате в 1960-1970 гг. синтез инсулина был осуществлен коллективами ученых США, ФРГ и СССР.

Работа ученых по расшифровке и синтезу белков продолжалась. Так, в 1966 г. был синтезирован гормон секретин, который стимулирует выделение поджелудочной железой воды и бикарбонатов. Этот полипептид содержит 27 аминокислотных остатков. Через два года был осуществлен синтез еще более

сложного белка — рибонуклеазы, состоящей из 124 остатков аминокислот. Однако и это уже не предел. За последние десятилетия в изучении первичной структуры белков и их синтеза достигнут значительный прогресс. Ежегодно устанавливают полную структуру около 100 новых белков. При этом расшифровываются довольно сложные белки — ферменты. Например, в 1980 г. было расшифровано строение сложнейших ферментов — производных нуклеиновых кислот, полипептидные цепи которых состоят из 1342 и 1407 аминокислотных остатков! Через год был синтезирован полипептид, содержащий 41 остаток аминокислоты. Уже сегодня известны первичные структуры более 2 тыс. белков. Это стало возможным с появлением в биохимии новых методов исследования, современных приборов, широкого использования ЭВМ. Так, с привлечением компьютерной техники была получена информация о пространственной структуре некоторых белков, молекулы которых содержат многие тысячи атомов. А совсем недавняя победа ученых просто потрясает воображение: получена полная картина строения генома человека!

Для синтеза белковых молекул широко используют твердофазный синтез. Он состоит в том, что на полимерном носителе — матрице — закрепляется первая молекула аминокислоты, а потом к ней последовательно «подшиваются» все новые и новые молекулы других аминокислот. Затем готовая полипептидная цепь снимается с носителя. Поскольку все операции «прикрепления» молекул проводятся в строгой последовательности, то ученые смогли создать специальные приборы — автоматы, которые по заданной программе выполняют сложнейшую работу — соединяют с необходимой последовательностью друг с другом различные аминокислоты. Это не только облегчило, но и ускорило проведение таких синтезов. Представьте себе получение рибонуклеазы: для ее синтеза нужно было провести более 10 тыс. отдельных химических операций!

Задача завтрашнего дня — еще более грандиозна: синтез сложных белков, полипептидные цепи которых содержат многие сотни аминокислотных остатков. Можно только представить, какие перспективы откроются перед человечеством, когда ученые смогут управлять целенаправленным синтезом любых белков.

8.2. Жир или масло?

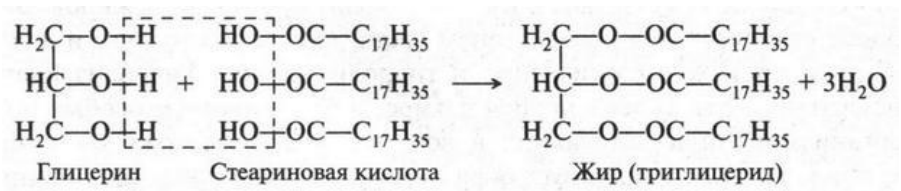
О жирах (или маслах) знают все. Эти продукты широко распространены в природе. Наряду с белковыми веществами и углеводами они являются важнейшими веществами для жизни человека, животных и растительных организмов.

Рассказывая о карбоновых кислотах, мы отметили, что их часто называют *жирными* кислотами. Такое название возникло в первой половине XIX в., когда стало известно, что некоторые из этих кислот входят в состав жиров. Так началось изучение этих важных для человека продуктов. Уже в 1850-1860 гг. был не только выяснен состав многих жиров, но некоторые из них даже получили в лаборатории. Это нанесло сокрушительный удар по сторонникам теории «жизненной силы», которые утверждали, что вещества, вырабатываемые живым организмом, получить искусственным путем невозможно.

В установлении строения жиров значительная роль принадлежит двум французским химикам — Мишелю Эжену Шеврёлю (1786-1889) и П. Бертло. Изучение состава и свойств жиров М. Шеврёль начал еще в 1808 г. Эти исследования он продолжал четырнадцать лет. Все началось с обычного мыла. Как-то к нему обратились владельцы текстильной фабрики с просьбой установить состав мыла. В результате анализа оказалось, что мыло — это натриевая соль высшей жирной (карбоновой) кислоты. Продолжая изучать состав других мыл, М. Шеврёль уже сам получал их из разных жиров. Для этого к жиру добавлялся раствор щелочи, а полученная смесь кипятилась. Получив мыло и подействовав на него кислотой, ученый выделял жирные (карбоновые) кислоты. Так, из различных жиров в 1811-1813 гг. он получил и установил строение стеариновой, олеиновой, масляной, капроновой и других кислот. Так было установлено, что в состав жиров входят карбоновые кислоты. Своими работами еще в 1813 г. М. Шеврёль заложил основы химии жиров как науки. Заслуга этого ученого состояла в том, что он сделал правильный вывод: жир — не простая смесь жирных кислот и глицерина. (Кстати, как было установлено К. Шееле, другой составной частью жиров является глицерин, который был выделен из жиров еще в 1779 г.) Если бы это была смесь веществ, то сумма их масс равнялась бы массе исследуемого жира. Опыт же показал, что масса жира меньше, чем масса кислот и глицерина, полученных при его разложении. Поэтому жиры, по убеждению ученого, — это химические соединения высших жирных кислот и глицерина. Доказательство? Пожалуйста: жиры, присоединяя

воду (при омылении), распадаются на эти вещества.

В начале 50-х гг. XIX в. удалось осуществить и обратную реакцию: из жирных кислот и глицерина получить жир. Это было еще одно достижение органической химии и принадлежит оно талантливому химику — П. Бертло, который прославился своими работами в области искусственного получения жиров. Чтобы добиться поставленной цели, ученый проделал сотни экспериментов. До него никто и никогда не получал жиры в химической лаборатории. Но П. Бертло не терял надежды. В конце концов он остановился на простом методе: нагревал смесь глицерина с различными высшими кислотами в запаянных стеклянных трубках. Когда П. Бертло вскрывал эти трубки, он обнаруживал в них воду и жироподобные вещества. Оказалось, что эти вещества входят в состав природных жиров. Ученый обнаружил такую закономерность: с одной «частицей» (молекулой) глицерина взаимодействуют три «частицы» кислоты и выделяются три «частицы» воды. Сейчас это можно представить в виде такой реакции:



Итак, *жир — это сложный эфир глицерина и высших жирных кислот.* Такие сложные эфиры называются *триглицеридами.* В образовании триглицеридов, входящих в состав жиров, принимают участие различные высшие карбоновые кислоты — предельные и непредельные, но из спиртов — только один — глицерин. Известно, что жиры бывают твердыми и жидкими. Это зависит от того, какие кислоты входят в состав жиров. Жиры, образованные предельными кислотами, — твердые продукты (свиной, говяжий и бараний жиры). Если же в состав жира входят непредельные кислоты, то жиры являются чаще всего жидкими продуктами (подсолнечное, льняное, конопляное и другие растительные масла). Однако очень важно соотношение этих кислот в молекуле жира. Тут важен принцип: каких кислот больше. Например, в состав свиного жира входят пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты (как видите, предельных кислот больше). То же самое наблюдается и в коровьем (сливочном) масле. В него входят кислоты — олеиновая, пальмитиновая и даже масляная. Кстати, низшие кислоты в состав жиров входят редко. *Обычно принято называть твердые*

триглицериды жирами, а жидкие — маслами. Но такое деление условно. Действительно, жидкий жир печени трески называют жиром, а твердые сливочное и кокосовое — маслами...

Жиры — незаменимые продукты питания. В процессе обмена веществ жиры в организме распадаются на более простые соединения вплоть до оксида углерода (IV). При этом выделяется значительное количество энергии. Это очень сложный процесс. Поскольку жиры нерастворимы в воде, они не могут непосредственно усваиваться организмом. Но под действием желчи жиры вначале переходят в стойкую эмульсию, а затем с помощью фермента липазы расщепляются на высшие карбоновые кислоты и глицерин. Эти вещества всасываются в ткань стенок кишечника, где вновь происходит синтез жира, но уже характерного для данного организма. Потом этот жир распределяется по другим органам и тканям.

Любая хозяйка знает, что при длительном хранении жиры приобретают неприятный вкус и запах, т. е. происходит прогоркание жиров. Этот процесс протекает под воздействием света, кислорода воздуха и влаги. При этом происходит окисление и гидролиз жиров. Гидролиз идет в присутствии воды, содержащейся в жире, и под влиянием особых микроорганизмов, присутствующих в воздухе. Кислород тоже оказывает свое влияние. Он способствует образованию неустойчивых соединений, которые затем разлагаются с выделением альдегидов и карбоновых кислот с короткими радикалами. При этом часто образуется масляная кислота, которая, как известно, неприятно пахнет.

Русский химик Сергей Александрович Фокин (1865-1917) долгое время занимался изучением жиров. В 1902-1903 гг. ему удалось превратить жидкие масла в твердые жиры. Для этого он пропускал водород через нагретую смесь масла и измельченного катализатора (никеля). Водород присоединялся по месту двойных связей в молекуле жира. В результате остатки непредельных высших кислот, входящих в молекулу масла, превращались в предельные.



Так из жидкого масла получают твердый жир.

Первая установка по гидрированию жидких масел была создана в России в 1909 г. Твердый жир, полученный методом гидрирования жидких масел, стали называть *саломасом,* или *комбижиром.* Этот продукт используют для получения ценного пищевого продукта — *маргарина* (от греч. *маргарон* — перламутр, жемчуг). Для этого применяют только высококачественные жидкие масла. Известно, что первый маргарин был получен во Франции еще в 1870 г. Однако для его получения использовали другой метод — простое смешение твердых и жидких жиров в таком соотношении, чтобы полученный продукт плавился при температуре человеческого тела. В России первый маргариновый завод был построен в 1874 г., а в начале XX в. таких заводов было уже несколько.

В современном производстве маргарина используют растительные масла, которые содержат в основном непредельные карбоновые кислоты. Вначале эти масла превращают в процессе гидрирования в твердые жиры. Они-то и являются основой маргарина. Затем в полученный продукт добавляют эмульгаторы, консерванты, молоко, ароматические вещества, витамины и небольшое количество сливочного масла. Добавляют туда и пищевой краситель. Различные сорта маргарина различаются характером этих добавок и степенью гидрирования. По питательности и вкусовым качествам маргарин несколько уступает сливочному маслу, но по усвояемости и калорийности не отличается от него. Более того, содержание непредельных триглицеридов в маргарине несколько выше, чем в сливочном масле (конечно, при неполном гидрировании растительных масел). Это, по мнению медиков, препятствует образованию отложений в кровеносных сосудах.

8.3. Сахар, хлеб и бумага

На первый взгляд кажется, что может быть общего между сахаром, хлебом и бумагой! Ведь эти продукты совсем не похожи друг на друга. Но это только кажется. У этих продуктов есть общий «родственник» — *глюкоза.*

Почти все слышали об этом сладком веществе, которое в виде таблеток продается в любой аптеке. Но не все знают, какую огромную роль играет глюкоза в животном и растительном мире.

Глюкоза принадлежит к обширному классу соединений, которые называют *углеводами* или *сахарами.* К углеводам принадлежит не только глюкоза, но и обычный сахар (химики называют его *сахарозой*), *фруктоза, крахмал* и *целлюлоза* (главная составная часть растительных клеток) и многие другие вещества. Углеводы — это природные органические соединения, которые составляют основную массу органического вещества нашей планеты. Ежегодно растения Земли с помощью фотосинтеза создают около 200 миллиардов тонн органического вещества (90% — водоросли и 10% — растения).

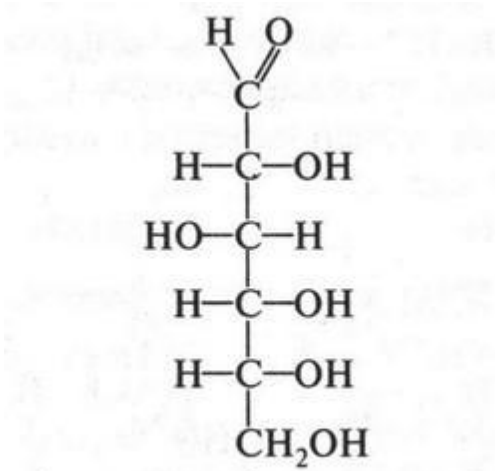
Использовать углеводы человек начал очень давно — с тех пор, когда научился перерабатывать дикорастущую флору Земли. Вероятно, еще в палеолите древние люди использовали волокна дикорастущего хлопчатника, который представляет собой почти чистую целлюлозу (полисахарид). Изготовление хлопчатобумажных тканей, переработка древесины, виноделие, изготовление бумаги и бездымного пороха, получение сахара из сахарной свеклы или тростника — все это связано с переработкой углеводсодержащего растительного сырья.

Переработка растительных продуктов начала закладываться еще в середине XVII в. В то время появился и первый научный трактат «Сахарология» итальянского химика и врача Анджело Сала (1576-1637). Однако только в середине XVIII в. начала зарождаться химия углеводов как наука.

Углеводы делят на простые (*моносахариды*) и сложные (*полисахариды*). Самым важным и хорошо изученным представителем простых углеводов является глюкоза. Ее эмпирическую формулу ($C_6H_{12}O_6$) установил в 1837 г. Й. Берцелиус. Однако только в 1860 г. П. Бертло обнаружил, что в состав молекулы глюкозы входят гидроксильные группы, а через 9 лет русский химик Александр Андреевич Колли (1840-1916) определил их количество. Их оказалось пять. Было также установлено, что молекула глюкозы содержит альдегидную группу. Однако ее свойства были настолько необычными, что это

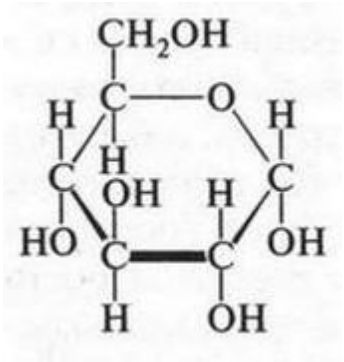
привело к разногласиям среди химиков.

Только в начале XX в. выяснились особенности этой группы. Для глюкозы химики предложили такую структурную формулу.



Альдегидная форма глюкозы

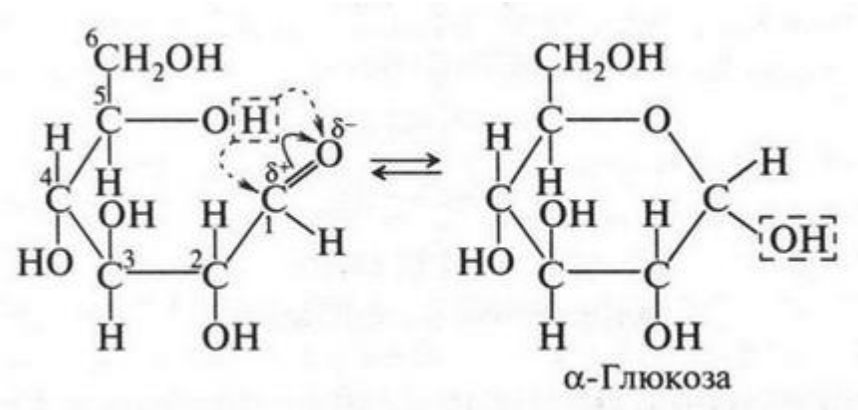
Как видите, альдегидная группа находится в начале углеродной цепи. Однако в результате многочисленных исследований А. А. Колли пришел к выводу, что молекула глюкозы может находиться не только в линейной (альдегидной) форме, но и в циклической.



Вот схема перехода линейной формы молекулы глюкозы в циклическую форму в водном растворе.



Почему возможен такой переход? Дело в том, что молекула глюкозы в пространстве, находясь в альдегидной форме, изогнута. Ведь каждый ее углеродный атом — центр тетраэдра. В результате гидроксильная группа при пятом углеродном атоме может оказаться рядом с атомом кислорода альдегидной группы. Поскольку карбонильная группа поляризована, то гидроксильный водород способен перейти к атому кислорода.



При этом устанавливается связь между углеродным атомом альдегидной группы и атомом кислорода гидроксильной группы. В результате между первым и пятым углеродными атомами появляется кислородный «мостик». Так как карбонильная группа превращается в гидроксильную, то число этих групп в шестичленной форме остается таким же, как и в альдегидной форме, — пять. Однако образовавшаяся гидроксильная группа (вместо карбонильной группы) — особая, непохожая на другие. Ее

часто называют *псевдоальдегидной* (от греч. *pseudos* — ложная) *группой.* Такое название она получила потому, что способна снова превратиться в альдегидную. И так меняется: то альдегидная, то гидроксильная... Поэтому альдегидная и циклическая формы глюкозы — изомеры. Но все же преобладает шестичленная циклическая форма (99%).{Глюкоза может находиться и. в пятичленной циклической форме (1%).} Еще об одной особенности необходимо сказать. Псевдоальдегидная группа может занимать различное положение относительно плоскости цикла. Если она расположена по ту же сторону, что и гидроксильные группы при втором и четвертом углеродных атомах, то такую форму глюкозы называют α-глюкозой, если по разные стороны — β-глюкозой. Это очень важно. Вы убедитесь в этом, когда мы будем рассматривать строение молекул крахмала и целлюлозы.

Глюкоза — ценное питательное вещество. В организме она окисляется с выделением энергии:

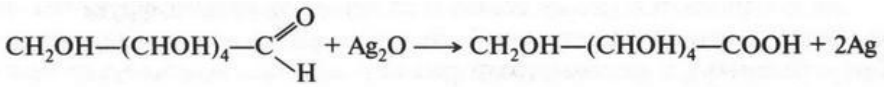
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{энергия}$$

Эта энергия превращается в тепловую, и главным образом в химическую, энергию, которая идет на синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) — универсального «аккумулятора» энергии в организме. Глюкоза — единственный углевод, который постоянно циркулирует в кровеносной системе в значительных (но постоянных!) количествах (0,08-0,11%).

Глюкозу получают из крахмала при его гидролизе в присутствии разбавленных минеральных кислот:

$$\underset{\text{Крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \longrightarrow \underset{\text{Глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

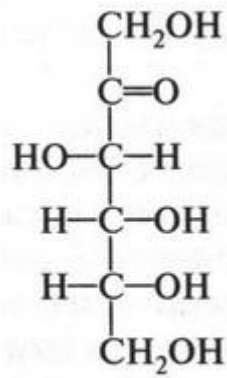
Глюкозу часто используют в кондитерском производстве. Она идет на изготовление карамели, мармелада, пряников и т. д. Применяют ее в ряде производств в качестве восстановителя. Например, при нагревании раствора глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра образуются металлическое серебро и продукт окисления глюкозы — глюконовая кислота:



Глюкоза — Глюконовая кислота

Как известно, такую реакцию называют *реакцией «серебряного зеркала»*. Ее используют для серебрения многих изделий, в том числе елочных игрушек. Глюкоза широко используется в медицине. Из нее получают витамин С (аскорбиновую кислоту), отсутствие или недостаток которого вызывает тяжелое заболевание — цингу.

Другим простым углеводом (моносахаридом) является фруктоза (фруктовый сахар). Отличается она от глюкозы тем, что вместо альдегидной группы содержит карбонильную (кетонную) группу. Эта группа занимает второе место от края цепи в молекуле фруктозы.



Фруктоза

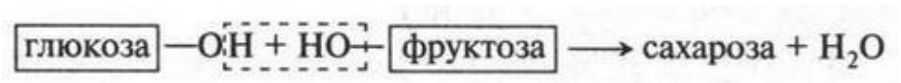
Молекула фруктозы, как и молекула глюкозы, содержит шесть углеродных атомов и пять гидроксильных групп. Однако если глюкоза — альдегидоспирт, то фруктоза — кетоноспирт.

Глюкоза и фруктоза — изомеры, имеющие одну и ту же эмпирическую формулу $C_6H_{12}O_6$, но разное строение. Фруктоза, как и глюкоза, может существовать в двух изомерных формах — кетонной и циклической (пятичленной и шестичленной). При образовании цикла в молекуле фруктозы (как и в случае глюкозы) карбонильная группа переходит в гидроксильную.

Если глюкоза и фруктоза — простые углеводы, то природа богата и сложными углеводами, или полисахаридами. Они могут состоять из двух, трех и множества простых углеводов. Например, обычный сахар (сахароза), с которым мы по утрам пьем чай или кофе, состоит из двух простых углеводов — глюкозы и фруктозы.

Поэтому этот углевод назвали *дисахаридом.* Если сахарозу прокипятить с раствором серной кислоты, то ее молекула распадается на две молекулы — глюкозу и фруктозу. Поэтому эмпирическая формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Как соединяются между собой молекулы глюкозы и фруктозы при образовании молекулы сахарозы? Это происходит за счет гидроксилов, но не «обычных», а «особых», которые образовались из альдегидной или кетонной групп (при образовании циклических форм). Группы, которые мы назвали псевдоальдегидными, взаимодействуют между собой с выделением молекулы воды. «Остатки» молекул глюкозы и фруктозы соединяются между собой атомом кислорода. Так образуется молекула сахарозы. Это можно показать с помощью такой упрощенной схемы:



(Остальные гидроксильные группы на схеме не показаны.) Потеря псевдоальдегидных групп при образовании связи между молекулами глюкозы и фруктозы приводит к тому, что сахароза уже не обладает восстанавливающими свойствами.

Итак, при сернокислотном гидролизе сахарозы образуется смесь глюкозы и фруктозы. Эта смесь называется *инвертным сахаром* или *искусственным медом.* Конечно, такой мед отличается от натурального, который хотя и состоит из равных частей глюкозы и фруктозы, но «синтезируется» в пищеварительном органе пчелы при ферментативном разложении сахарозы. Поскольку фруктоза намного превосходит по сладости глюкозу и сахар, то мед слаще этих продуктов.

Сахароза (ее еще называют свекловичным или тростниковым сахаром) — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Если сахарозу нагреть до плавления (184 °С), а затем расплавленную массу охладить, то образуется *карамель,* которую широко используют кондитеры.

Сахароза — ценный питательный и вкусовой продукт. Ее получают из сахарной свеклы или сахарного тростника. Содержание сахарозы в них почти одинаково (16-20 и 14-26% соответственно). О содержании сахара (сахарозы) в свекловичном соке знали еще в 1747 г. Это установил немецкий химик А. Маргграф (1709-1782), но только в 1800 г. был разработан способ выделения сахара из этого сока. Этот метод усовершенствовал Франц Карл Ахард (1753-1821). Это привело к промышленному производству свекловичного сахара.

Первый завод по производству свекловичного сахара был построен в России в 1802 г. в Тульской губернии. Если в 1830 г. в России насчитывалось 20 сахарных заводов, то в 1914 г. их было уже около 300.

Как получают сахар из сахарной свеклы? Для этого совершим небольшую экскурсию на сахарный завод.

Вначале свеклу хорошо промывают, а потом ее режут на мелкие ломтики или короткую «лапшу». Измельченная свекла загружается в огромные котлы, в которых горячая вода вымывает из нее сахар. Из свеклы вместе с сахаром в водный раствор переходят и другие продукты (органические кислоты, белки, красящие вещества и др.). Чтобы отделить эти вещества от сахара, его водный раствор обрабатывают гидроксидом кальция («известковым молоком»). В результате такой обработки образуются малорастворимые соли органических кислот, выпадающие в осадок. Одновременно сахар образует с $Ca(OH)_2$ растворимый в воде сахарат кальция ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$), который потом разлагают оксидом углерода (IV). Газ пропускают через раствор сахарата кальция, из которого перед этим удалили осадок солей органических кислот. В результате получается свободный сахар:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O + CO_2 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3 + 2H_2O$$

Выпавший в осадок карбонат кальция фильтруют, а раствор сахара упаривают в вакууме. Вот тут-то и происходит «рождение» сахара. Из концентрированного раствора начинает кристаллизоваться сахар, который по мере образования отделяют с помощью центрифуги. Оставшийся раствор — *меласса* (патока) — содержит до 50% сахара. Ее используют, например, для получения лимонной кислоты (ею питаются особые микроорганизмы, вырабатывающие кислоту). Остатки свекловичной «лапши», из которой «вымыли» сахар, тоже не пропадает. Этот продукт (жом) идет на корм скоту.

Если для образования химических связей в молекуле глюкозы будут принимать участие две гидроксильные группы (одна из них псевдоальдегидная, а другая — обычная), то образуются огромные макромолекулы полисахаридов — *крахмал* или *целлюлоза.* Почему же из глюкозы получаются два совершенно различных продукта? Глюкоза одна, но формы ее, как мы знаем, могут быть различными. Химики установили, что в состав крахмала входит α-глюкоза, а в состав целлюлозы — β-глюкоза. Казалось бы, такое незначительное различие не должно сказываться на свойствах полисахарида. Однако сказывается, да

еще как! Сравните между собой щепотку крахмала и лист промокательной бумаги или кусочек ваты (образцы почти чистой целлюлозы).

Но вначале поговорим о *крахмале.* Итак, крахмал состоит из множества остатков молекул α-глюкозы. Его молекулярная масса более 200 тыс. Крахмал — самый распространенный в природе полисахарид. Он играет роль резервного вещества многих растений. Особенно много его содержится в картофеле, рисе, пшенице и кукурузе. Образуется крахмал в листьях растений в результате фотосинтеза.

Огромные молекулы крахмала при гидролизе (например, при нагревании с раствором серной кислоты) могут распадаться на более простые углеводы. Вначале образуются продукты с меньшей молекулярной массой, чем крахмал. Это — *декстрины.* Затем декстрины распадаются до *мальтозы* (дисахарида), а она, в свою очередь, образует конечный продукт — глюкозу. Впервые гидролиз крахмала под влиянием серной кислоты провел в 1811 г. русский химик Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833). Гидролиз крахмала может быть полным (до образования глюкозы) и частичным. Последний наблюдается при варке картофеля и круп. При нагревании сухого крахмала до 200-250 °С также происходит его разложение с образованием декстринов. С этим процессом мы встречаемся при хлебопечении и глажении накрахмаленного белья.

Процесс хлебопечения состоит в превращении нерастворимого крахмала в растворимые и гораздо лучше усвояемые организмом декстрины. Сладковатый вкус хлебной корочки как раз и обусловлен превращением крахмала в декстрины. Под действием горячего утюга слой крахмала на белье также переходит в декстрины. И сладковатая корка хлеба, и плотная блестящая пленка на поверхности белья предохраняют и хлеб, и ткань от загрязнений.

Крахмал — основной углевод нашего питания. Частично гидролизованный крахмал (декстрины) подвергается в организме дальнейшему гидролизу под влиянием фермента — амилазы. Этот процесс начинается уже при пережевывании пищи в полости рта и продолжается в желудке и кишечнике. Образующаяся при этом глюкоза всасывается через стенки тонкого кишечника в кровь и идет на питание всех тканей организма.

Теперь рассмотрим другой полисахарид — целлюлозу (от лат. *cellula* — клетка). Целлюлозу часто называют также *клетчаткой*, потому что она является главной составной частью оболочек растительных клеток. Они выполняют роль конструкционного материала, благодаря которому растения

выдерживают и собственную тяжесть, и порывы ветра, и даже ураганы.

В состав макромолекулы целлюлозы входит другая разновидность глюкозы — β-глюкоза. Поэтому в макромолекулах целлюлозы химические связи между остатками глюкозы пространственно отличаются от подобных связей в макромолекулах крахмала. С этим связаны и отличия в химическом поведении крахмала и целлюлозы. Например, целлюлоза труднее подвергается гидролизу, чем крахмал. Для этого нужны более жесткие условия. Человек и многие животные не имеют пищеварительных ферментов, которые бы разрушали химическую связь между остатками глюкозы в целлюлозной макромолекуле (вот они — различия между β- и α-глюкозой!). Поэтому они не могут использовать целлюлозу в качестве пищи. Правда, такие ферменты содержатся в желудках некоторых животных (коров, оленей). Они могут переваривать (гидролизовать) пищу, в состав которой входят молодые побеги деревьев, кустарников и т. д.

Целлюлоза — твердое волокнистое вещество белого или серого цвета. Обладает большой механической прочностью. Молекулярная масса целлюлозы значительно выше, чем у крахмала, и составляет несколько миллионов. Целлюлоза, как известно, не растворяется в воде и в других известных растворителях, но есть один растворитель — *реактив Швейцера* (открыт в 1857 г. Э. Швейцером). Этот реактив представляет собой раствор оксида меди в концентрированном аммиаке.

В присутствии серной кислоты и при нагревании целлюлоза гидролизуется. Этот процесс протекает также ступенчато, как и в случае крахмала. Последним продуктом гидролиза является глюкоза. Еще в 1819 г. А. Браконно получил глюкозу, действуя разбавленной минеральной кислотой на древесные опилки. Прошло более двух столетий, прежде чем промышленность стала использовать этот метод. Так, первый цех по получению глюкозы из древесины был построен в СССР в конце 50-х гг. XX в. Это предприятие вырабатывает не только пищевую, но и медицинскую глюкозу.

Целлюлоза в чистом виде в природе не встречается. Ее выделяют из древесины. В зависимости от породы дерева содержание целлюлозы в древесине колеблется в пределах 50-70%. Для получения целлюлозы из древесины обычно используют *сульфитный способ.* Для этого древесину измельчают (чем мельче, тем лучше) и нагревают в огромных котлах под давлением с гидросульфитом кальция $Ca(HSO_3)_2$. При этом все вещества, сопутствующие целлюлозе, переходят в раствор, а

чистую целлюлозу отфильтровывают.

Значение целлюлозы очень велико. Огромное количество хлопкового, льняного волокна идет на выработку хлопчатобумажных тканей, веревок, канатов. Целлюлоза в составе древесины — самый распространенный и древний строительный материал. По самым скромным оценкам, 40% древесины уходит на производство строительных материалов. В то же время 45% древесины используют в качестве отопительного материала. Древесина — это жилище, топливо, одежда и пища. Лес — это чистый воздух, благополучие экологической обстановки, здоровье человека, здоровье нашей планеты. Выдающийся русский писатель Леонид Леонов писал, что «...было бы неблагодарностью не назвать и лес в числе воспитателей и немногочисленных покровителей нашего народа... Складывается образ леса, как живого существа, чрезвычайно благожелательного и деятельного на пользу нашего народа. Он никогда не помнил обиды от русских, даже когда его заставляли потесниться с помощью не слишком деликатных средств... лес встречал русского человека при появлении на свет и безотлучно провожал его через все возрастные этапы...».

Итак, 85% древесины — это строительный и отопительный материал. И только 15% идет на химическую переработку. Из целлюлозы получают искусственную вату, ткани, кожу (кирзу), бумагу и картон. Путем химической переработки целлюлозы можно получать различные химические продукты: глюкозу, метиловый и этиловый спирты, фенолы, уксусную кислоту и многое другое.

Расскажем немного о *бумаге* — важнейшем элементе человеческой культуры, основе просвещения и воспитания человека. Бумага — материальная основа всего, что создается человеческим разумом. Бумага и культура народа идут рядом.

Интересна история бумаги. Она была получена Цай Лунем во II в. в Китае. Долгое время эта страна была единственным производителем бумаги. Только в VI в. бумага смогла проникнуть в Центральную Азию. В VII в. бумага стала известна в Индии, а в VIII в. — в Западной Азии. До Африканского континента бумага добралась в X в., а в Европе объявилась в XII в. Американского континента бумага достигла только в XVII в.

Первой страной в Европе, которая занялась производством бумаги, была Испания (1150г.), а уже через четыре года ее стала производить Италия. Затем с производством бумаги начали знакомиться другие страны Европы: Венгрия (1300 г.), Германия (1390 г.), Англия (1494 г.), Россия (1565 г.), Голландия (1586 г.), Швеция (1698 г.). Кстати, о России. Следует отметить, что Россия

закупала бумагу гораздо раньше, чем начала производить сама. Так, один из документов подтверждает покупку бумаги еще в 1299 г. Если же верить рукописной библии, написанной в 1280 г., то бумага на Руси появилась еще раньше.

Заканчивая наш короткий рассказ об углеводах, мы должны подчеркнуть, что углеводы — это не только глюкоза и фруктоза, крахмал и целлюлоза, бумага и различные изделия из целлюлозы. Углеводы — это вещества, составляющие большую часть органической массы на Земле, которые в огромных количествах синтезируются ежегодно за счет солнечного излучения. Углеводы могут обеспечить человечество всем необходимым до тех пор, пока светит солнце.

Глава 9
О пище — сегодняшней и будущей



9.1. Белки из нефти

Итак, в пище человека, не считая воды, должны содержаться белки, жиры и углеводы. Необходимы также витамины и минеральные соли. Все эти компоненты очень важны, так как выполняют различную функцию в организме человека. Жиры и углеводы, как известно, обеспечивают организм человека энергией, а белки являются «строительным» материалом.

Если жиры и углеводы, как источники энергии, «сгорают» в организме, теряя при этом свою индивидуальность, то белки являются единственными «поставщиками» азота для организма. Созданные из аминокислотных остатков, белки распадаются в пищевом тракте на аминокислоты — структурные «кирпичики» для создания собственных белков организма. Поэтому человек и животные должны постоянно получать белки с пищей. Но если белки в организме распадаются на аминокислоты, из которых снова синтезируются белки, то нельзя ли питаться не белками, а аминокислотами? Ведь составить питательный рацион из необходимых аминокислот не так уж и трудно!

Но не все так просто. Полученная нами смесь аминокислот невкусна, неаппетитна. Мы не привыкли к такой пище. Поэтому необходимые аминокислоты мы получаем в основном с мясной пищей. Однако тут возникает другая проблема: где же брать белки животного происхождения? «Как где? — удивитесь вы. — Ведь для этого существует животноводство».

Но, как известно, такой путь получения белка очень долгий и малопродуктивный (если его пересчитать на выход аминокислот). Для этого необходимо годами растить животных, откармливая их растительными белками. Приведем такой пример. Теленок весом 300 кг при хорошем корме дает привес в сутки около 300 г. Происходит это потому, что теленок использует всего лишь 8% съеденной пищи для производства белка. Все же остальное — потери на движение, на испарение, на непереваренные стебли, листья, на несъедобные копыта, рога, шкуру...

Так выгодно ли получать белок таким образом? Не совсем.

Теперь вернемся к нашей идее — использовать в питании непосредственно аминокислоты. Но тут опять возникает проблема: как получать эти кислоты? Сегодня мы знаем, что для этого есть две возможности — органический синтез и микробиологический процесс. При химическом способе получения обычно используют предельные или непредельные углеводороды, которые содержатся в нефти. Если эти углеводороды ввести в реакцию с аммиаком, то можно получить

аминокислоты. Второй же путь — микробиологический синтез белка — наиболее перспективен. Поэтому расскажем о нем подробнее.

Есть, оказывается, такие организмы, которые способны производить белок гораздо эффективнее, чем животные. Это — микроорганизмы, имеющие белковую плазму (бактерии, водоросли). Они способны размножаться с огромной скоростью. Одни из них поглощают в качестве корма отходы сахарного производства (мелассу), другие способны развиваться на обычных углеводородах. Так, известны микробы, которые «пожирают» метан или другие алканы, содержащиеся в нефти. При этом 500 кг микроорганизмов могут дать ежедневно почти 1000 кг белка! В качестве «корма» обычно используют тяжелые фракции нефти с добавлением калийных, азотных и фосфорных удобрений. Добавляют и микроэлементы. Образующийся «нефтяной» белок по аминокислотному составу очень сходен с обычным животным белком. В его состав входят даже витамины группы В. В то же время себестоимость такого белка почти в 10 раз ниже, чем белков мяса. Работы по изучению «нефтяного» белка начались еще в 1963 г. в Институте «ВНИИсинтезбелок». Полученный таким способом белок с успехом идет на корм домашних животных. Его может использовать в своей пище и человек. Но для этого белку необходимо придать соответствующий вкус, запах и привычный вид. Такой белок необходимо также очистить от избытка нуклеиновых кислот, которыми микроорганизмы гораздо богаче, чем ткани животных.

Существует еще одна возможность получения белковых продуктов. Она состоит в прямой переработке белка природного происхождения (чаще — растительного) в разнообразные продукты — молочные и мясные. Источником пищевого белка могут служить семена масличных, бобовых и зерновых культур, биомасса трав, дрожжей, а также отходы пищевой и мясо-молочной промышленности. При этом очень важно, чтобы биологическая ценность белка была максимально высокой. Для этого пищевые белки смешивают в таком сочетании, чтобы аминокислотный состав смеси отвечал составу идеального белка. Таким «сочетанием» мы занимаемся неосознанно каждый день. Например, готовя бутерброд, мы на хлеб кладем ломтик сыра или колбасы. При этом уверены, что делается это для вкуса. Однако если разобраться, то мы в пищу добавляем лизин и треонин (аминокислоты) с помощью сыра. В некоторых странах лизин добавляют даже в тесто при выпечке хлеба. Такой хлеб дают на школьных завтраках. Ведь растущий организм особенно чувствителен к сбалансированной пище. Конечно, такие продукты

можно делать только в промышленных условиях. Кроме того, растительный белок нуждается в переработке в привычные для человека продукты: синтетические крупяные и макаронные изделия, волокнообразные продукты при приготовлении мясных блюд, студнеобразные капельки зернистой икры... Поэтому химикам, биологам и физикам предстоит в этом отношении большая работа. Но они уже сейчас знают, как построены волокнистые и студнеобразные структуры, и уверенно работают над созданием из пищевого белка волокнистой структуры мяса, тонковолокнистой — рыбы, полужидкой с тонкой оболочкой структуры икры и т. д. Например, много лет тому назад в Институте элементорганических соединений Академии наук СССР под руководством академика Александра Николаевича Несмеянова (1899-1980) была создана искусственная икра, отведав которую дегустаторы не смогли отличить от натуральной. Более того, они перепутали ее с натуральной!

Но и это не предел. Чистый белок сои или пшеницы можно «прясть», как прядут искусственный шелк, и получать волокнистый продукт, Если эти волокна склеить, придать им соответствующий запах, вкус и цвет, то можно получить самую разнообразную пищу — от макарон до отбивных. По вкусу эти продукты неотличимы от естественной пищи, а по цене — гораздо дешевле.

А можно ли получать белок только из травы и листьев? Оказывается, можно. Пища из травы — еще один вариант упрощения кормовой цепи («трава — теленок — человек»). Обычно мы «поручаем» самим телятам перерабатывать траву в съедобную телятину. Но, как было сказано выше, телята в этом отношении «работают» нерационально. Помимо мяса, они выращивают еще рога и копыта, кости и шкуру... Чтобы получить белок из травы или листьев, зеленую массу измельчают и подвергают давлению. Целлюлоза спрессовывается, а большая часть белка переходит в сок. Он достаточно питателен, но «загрязнен» хлорофиллом, который не нужен человеку. Хлорофилл удаляют, растворяя его в спирте, а белковый сок остается. Выходит, что травой и листьями можно питаться? Но что же тут удивительного? Ведь салат, щавель, крапива, капуста — те же листья, а зеленый лук — стебель.

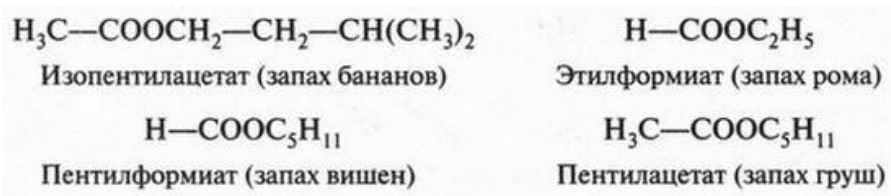
Все, о чем мы говорили, — не фантастика. Однако синтетические продукты питания станут входить в нашу жизнь постепенно, начиная с аминокислотно-белкового комплекса. Сначала они будут «облагораживать» естественную пищу и восполнять недостаток незаменимых аминокислот. Потом приобретут самостоятельное значение как дополнительный

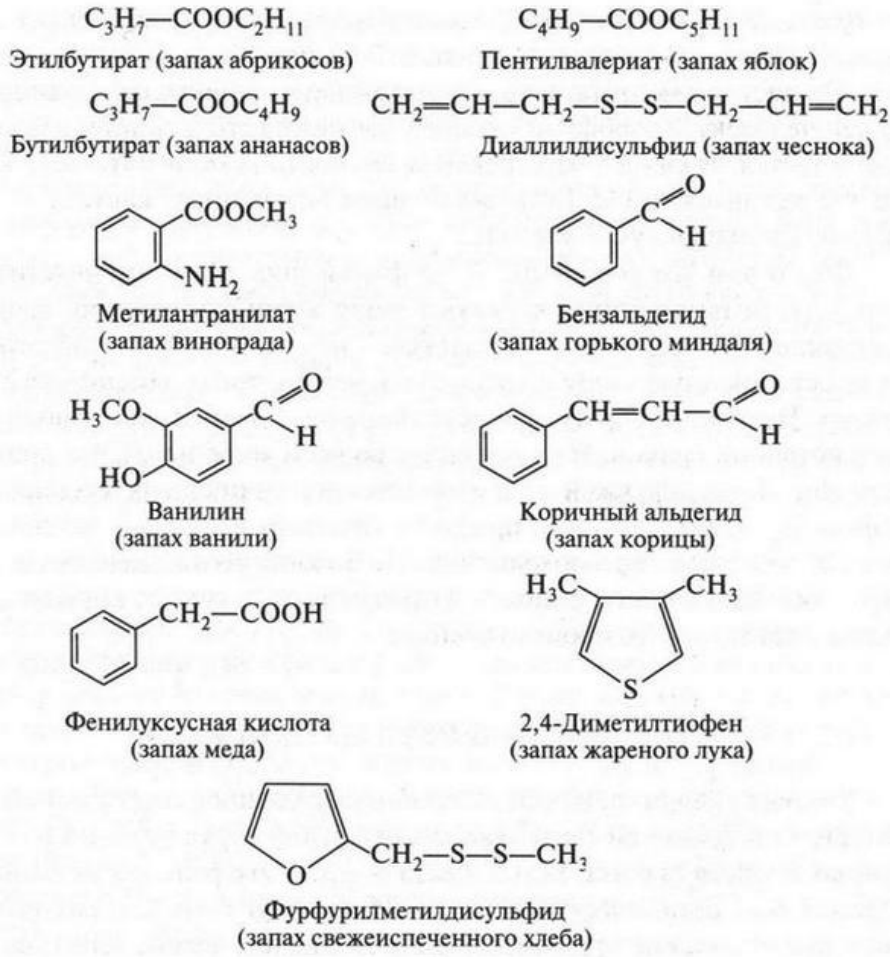
источник белков. Но уже сейчас во всем мире налажено производство кормовых дрожжей для животных из очищенных углеводородов нефти. Полученные из них продукты отвечают всем требованиям сельского хозяйства и здравоохранения. По биологической ценности, по содержанию белка и витаминов эти продукты не уступают кормам животного и растительного происхождения.

9.2. Запах и вкус из пробирки

Как уже говорили, одной из проблем создания синтетической пищи является придание ей не только необходимой структуры, но и определенных свойств (запаха, вкуса, цвета и т. д.). Эту роль могут выполнять специальные органические добавки. Ими могут быть как натуральные, так и синтетические продукты. При этом синтетические вещества могут быть индивидуальными или представлять собой сложные смеси.

Носителями запаха натуральных продуктов могут быть эфирные масла, сложные эфиры, некоторые спирты, альдегиды и кетоны, а также углеводороды. Приведем примеры таких соединений, которые обладают соответствующим запахом и способны имитировать запахи натуральных продуктов.





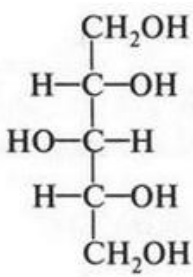
Интересные изменения запаха наблюдаются в зависимости от характера замещения в γ-лактонах.



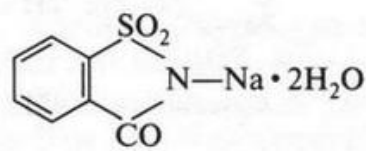
Установлено, что запах углеводородов существенно зависит от длины углеводородной цепи. Так, метан не имеет запаха, *н*-пентан пахнет жидкостью для заправки зажигалок, а октан и нонан — носители запаха бензина.

Часто запах какого-то вещества является суммой запахов многих химических соединений. Например, чтобы получить запах черной икры, необходимо присутствие не менее двух десятков аминов, особенно таких, как пиридин, пиперидин и триметиламин. А. Н. Несмеяновым были «синтезированы» запахи куриного бульона, говядины и других блюд.

Однако многие органические вещества обладают не только определенным запахом, но и вкусом. Например, среди них есть такие, которые проявляют сладкие свойства. В основном это — сахара. Кстати, обычный сахар (сахароза) не является самым сладким веществом. Например, фруктоза слаще его на 73%, ксилит — вдвое, а сахарин — в 500 раз!



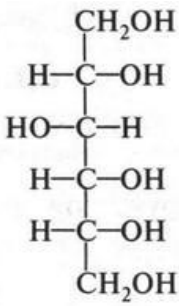
Ксилит



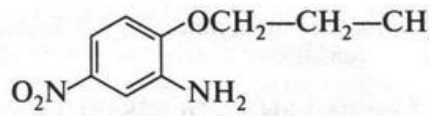
Натриевая соль сахарина

Ксилит и сахарин относятся к веществам с обманчивой сладостью. Они придают продуктам сладкий вкус, но не усваиваются организмом. Поэтому такие вещества рекомендованы больным диабетом. Для них обычный сахар вреден (он повышает содержание глюкозы в крови), а ксилит и сахарин выделяются из организма в неизмененном виде. Правда, в настоящее время так и не доказана полностью безвредность сахарина.

Обманчивой сладостью обладают также сорбит и особенно 2-амино-4-нитрофенилпропиловый эфир, который в 400 раз слаще сахара.



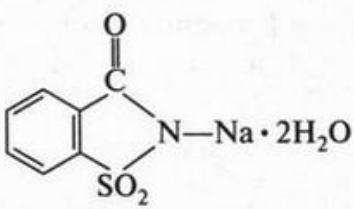
Сорбит



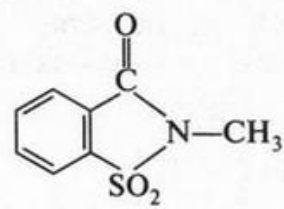
2-Амино-4-нитрофенил-пропиловый эфир

Фруктоза также идеальный продукт для диабетиков, так как для ее усвоения не нужен инсулин. Но чистая фруктоза — продукт довольно дорогой. Кроме того, она быстро поглощает влагу из воздуха и превращается в твердый комковатый продукт.

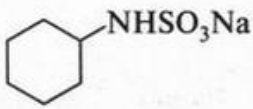
Химики-органики хорошо знакомы с таким интересным фактом: соединение, обладающее сладким вкусом, нелегко «перестроить», сохранив при этом его сладкий вкус. Например, сахарин — сладкое вещество, но его N-алкилпроизводные — совершенно безвкусны. Или такой пример. Соли щелочных металлов циклогексиламиносульфата (цикломаты) обладают сладким вкусом, в то же время такие же соли анилинсульфата почти безвкусны.



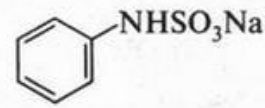
Сахарин (сладкий)



N-метилсахарин (безвкусный)

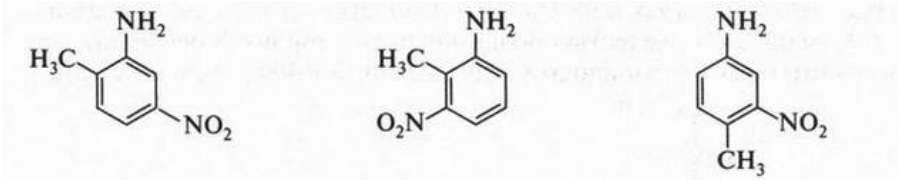


Цикломат натрия (сладкий)



Анилинсульфат натрия (безвкусный)

Вкус алкилнитроанилинов очень сильно изменяется в зависимости от характера замещения.



2-Метил-5-нитроанилин (сладкий) | 2-Метил-3-нитроанилин (безвкусный) | 3-Нитро-4-метиланилин (безвкусный)

Однако вывести какую-нибудь связь между структурой органического соединения и его вкусом пока не удается. И все же ученые работают над этой проблемой.

Глава 10
Вещества, которые нас лечат



10.1. Сколько их?

Если человек заболел, ему на помощь «спешат» различные лекарственные средства. Их число в настоящее время превышает 15 тыс.

Лечением начали заниматься еще в глубокой древности. Для этого использовали различные настои, мази, соки и т. д. Эти средства были растительного, животного и минерального происхождения.

Если в древности приготовлением лекарств занимались знахари, колдуны, жрецы, то уже в первых веках нашей эры кое-где стали появляться аптеки и аптечные лаборатории. Большой известностью в арабских странах пользовалась аптека в г. Багдаде, построенная в XIII в. В средние века появляются аптеки в Испании, во Франции, в Португалии и Германии. В конце XVI в. по приказу Ивана Грозного создается первая аптека в Московском государстве — в Москве. Ей передаются из дворцовых запасов российские и иностранные лекарственные растения. В 1620 г. была организована лаборатория, в которой изучали лечебные свойства неизвестных ранее трав и растений, готовили различные лекарства. Еще больший размах приобретает использование лекарственных растений при Петре I. Так, в 1719 г. по его указу направляется в Сибирь научная экспедиция для всестороннего изучения растительного мира.

Однако должно было пройти немало времени, прежде чем поиском лекарственных соединений занялись химики. Они стали выделять из лекарственных растений вещества, обладающие лечебным действием.

В 1638 г. появилось сообщение, что жена вице-короля Перу избавилась от малярии, принимая настой хинного дерева. Но только спустя 178 лет удалось выделить из хинной коры алкалоид хинин, известный сейчас как эффективное лекарство против малярии. В начале 50-х гг. XIX в. была сделана попытка синтезировать хинин. К сожалению, тогда у химиков ничего не получилось. Но это их не обескуражило. Они не теряли надежду на успех. Более того, при проведении некоторых синтезов химики случайно получали многие ценные продукты. Так был случайно получен первый анилиновый краситель — мовеин. Однако прошло почти три четверти столетия, и, наконец, в 1931 г. был синтезирован гидрохинон, мало отличающийся по составу от хинина. Но окончательная победа пришла через год — в 1932 г. советские химики синтезировали акрихин — еще более сильный препарат, чем хинин. Следует, однако, сказать, что хинин был все

же синтезирован. Это сделал в 1944 г. «чародей органического синтеза» — американский химик Роберт Бернс Вудворд (1917-1979).

Приведенный пример — лишь единичный случай, когда химики стали смело приходить на помощь медицине. И главенствующую роль в этом стала играть органическая химия. Это не случайно. Ведь подавляющее большинство разнообразных лекарственных средств, которыми располагает сегодня медицина, — органические соединения. Химики-органики в содружестве с медиками, микробиологами и фармацевтами смогли не только установить строение многих природных соединений, используемых в медицине, но и синтезировать многие из них. Наряду с этим химики пошли по пути создания соединений, хотя и отличающихся от природных, но обладающих аналогичным, а часто и более эффективным действием. Более того, были получены новые лекарственные средства, которые не встречаются в природе, но способны излечивать многие болезни.

На чем основан поиск новых лекарственных средств? Прежде всего на установлении связи между химическим строением органических веществ и особенностями строения болезнетворных микроорганизмов, против которых создается лекарственное средство. Во всем мире ежегодно исследуются десятки тысяч химических соединений, чтобы найти «оружие» против самых распространенных болезней человека — сердечно-сосудистых, злокачественных и психических.

Известно, что лекарства бывают разными. Сколько болезней — столько и лекарств. Но часто бывает и так, что одно и то же заболевание лечат несколькими лекарственными средствами. Каждое из них по-своему ослабляет действие болезнетворных микроорганизмов или, наоборот, усиливает сопротивляемость организма.

Обычно лекарственные средства классифицируют по их основному лечебному действию. Одни из них обладают противомикробным действием (например, сульфаниламидные препараты: белый стрептоцид, норсульфазол, сульфален, фталазол, сульфадимезин и др.). С их помощью удается побороть многие инфекционные заболевания (воспаление легких, ангины и др.). Другие лекарства помогают снять боль, но не вызывают потери сознания (например, аспирин, парацетамол, анальгин и др.). Существуют лекарства, которые воздействуют на сердечно-сосудистую систему (нитроглицерин, анаприлин, дибазол, кардафен, кардарон, предуктал и др.). Получены антигистаминные (для лечения аллергических заболеваний), противоопухолевые (для лечения злокачественных заболеваний),

психофармакологические препараты, влияющие на психическое состояние человека.

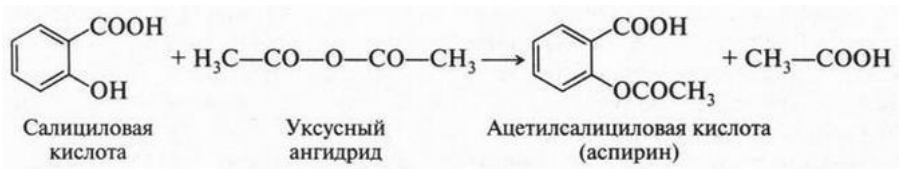
В большинстве своем лекарственные препараты редко бывают простыми веществами. Чаще — это сложные по химическому строению органические вещества или их смеси.

10.2. Почему лекарства лечат?

Мы расскажем только о двух самых известных и часто применяемых лекарствах — *аспирине* (ацетилсалициловой кислоте) и *белом стрептоциде.* Могли бы рассказать и о других, но остановимся на аспирине и белом стрептоциде потому, что они, во-первых, самые «почтенные» по возрасту и, несмотря на это, не потеряли своего значения в настоящее время. Во-вторых, как у всяких «долгожителей», у них своя «биография», своя история.

Итак, аспирин (правильнее — ацетилсалициловая кислота). Это очень распространенное лекарственное средство, выверенное временем и выдержавшее нелегкую конкуренцию с другими лекарствами. Аспирин обладает обезболивающим, жаропонижающим, противовоспалительным и противоревматическим действием. Используют его сейчас и при атеросклерозе сосудов.

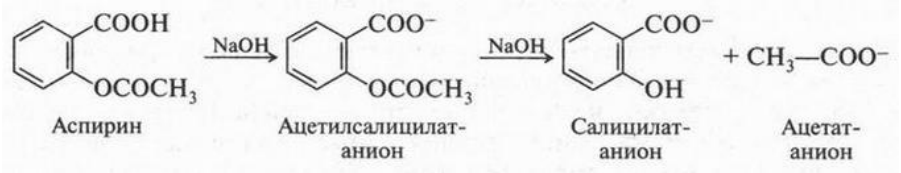
Аспирин не встречается в природе. Его впервые синтезировали в Германии в 1853 г. при действии на салициловую кислоту уксусным ангидридом:



В этой реакции произошла замена гидроксильного водорода на ацетильную группу. Кстати, само название «аспирин» произошло от слов *ацетил* и *спираевая кислота* (старое название салициловой кислоты). Такая замена привела к тому, что салициловая кислота (обладающая не менее полезными для медицины свойствами) стала более безопасной для организма человека: она меньше раздражает слизистые желудка и кишечника.

В течение 40 лет аспирин не привлекал к себе внимания, и только в 1893 г. немецкий химик Франц Гофман (1866-1956) заново открыл для людей этот препарат, который оказался замечательным лекарством. Уже в 1899 г. аспирин был введен в медицинскую практику и вот уже более 100 лет не сходит со «сцены». Почему аспирин оказывает лечебное действие на организм? К сожалению, этот вопрос так и не решен окончательно. Известно, что аспирин не растворяется в кислой

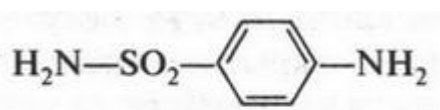
среде желудка и попадает в кишечник практически неизмененным. Растворяется он только в щелочной среде кишечника, образуя при диссоциации ацетил-салицилат-анион. Под действием щелочной среды этот анион начинает медленно гидролизоваться, образуя салицилат-анион:



Какой из этих анионов наиболее активный в организме? На этот вопрос ответить трудно. Дело в том, что аспирин — «многопрофильное» лекарство, и вряд ли можно ожидать, что его болеутоляющие и противоревматические действия будут одинаковыми по силе и вызываться одним и тем же анионом.

Аспирин реже, чем другие салицилаты, оказывает раздражающее действие на организм. Однако его длительное применение может привести к серьезным заболеваниям (язвы и кровотечения в желудке и т. д.). Поэтому аспирин нельзя принимать на пустой желудок. Но если необходимо срочно прибегнуть к аспирину, то запейте его хотя бы стаканом молока.

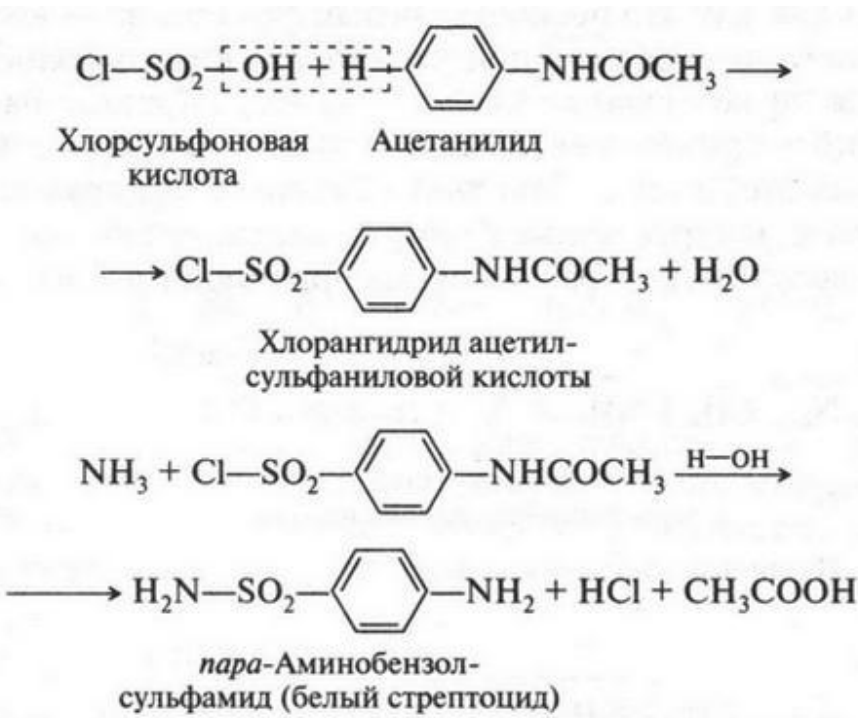
Приведем пример другого лекарственного средства, действие которого на болезнетворные микроорганизмы хорошо изучено. Таким соединением является *пара*-аминобензолсульфамид. Иначе его называют белым стрептоцидом (есть, кстати, и красный, но об этом позже). Он относится к многочисленному классу *сульфаниламидных препаратов.* Сульфаниламиды — первые антибактериальные средства, используемые в борьбе с такими болезнями, как ангина, пневмония, дифтерия, а также различные желудочно-кишечные заболевания. Из этих лечебных препаратов хорошо известны сульфадимезин, сульфазин, норсульфазол, этазол, сульфадиметоксин, фталазол и другие. Эти лекарственные средства можно рассматривать как производные белого стрептоцида.



Белый стрептоцид

Его синтезировали впервые во Франции в 1908 г. Вначале это соединение использовали в качестве промежуточного продукта

при получении красителей. Благодаря присутствию в этом соединении аминогруппы он стал родоначальником азокрасителей, которые давали на тканях прочную окраску. Белый стрептоцид получили из двух продуктов — ацетанилида и хлорсульфоновой кислоты. Вначале образуется хлорангидрид ацетилсульфаниловой кислоты, который при обработке аммиаком дает белый стрептоцид:



Как и в случае аспирина, синтез белого стрептоцида не вызвал особого интереса. Прошло почти четверть века, прежде чем этим соединением заинтересовались медики. В 1936 г. появилось сообщение о том, что белый стрептоцид способен излечивать разные инфекционные заболевания, которые часто были для человека смертельными.

Как же действует молекула белого стрептоцида на бактерию, убивая ее и в то же время не принося вреда живой клетке организма?

Известно, что для жизнедеятельности многих микроорганизмов необходима *пара*-аминобензойная кислота, которая входит в состав *фолиевой кислоты* — *витамина* B_9 (*фолацина*). Этот витамин очень важен для бактерии: без фолиевой кислоты они не могут развиваться. И тут было сделано очень интересное открытие. Оказывается, молекула белого

стрептоцида по химическому строению очень похожа на молекулу *пара*-аминобензойной кислоты. Но — только похожа! А по характеру влияния на клетку микроба является антагонистом последней, так как не ускоряет, а тормозит рост микробов. Это означает, что молекула белого стрептоцида не может служить «строительным материалом» для молекулы фолиевой кислоты. Поскольку фолиевая кислота не синтезируется в организме человека, а поступает в него с пищей, то появляется возможность обмануть бактерии — «подсунуть» им другой продукт. Если принять в качестве лекарства белый стрептоцид, то он вместо *пара*-аминобензойной кислоты включается в процесс синтеза фолиевой кислоты в микробных клетках. Но поскольку белый стрептоцид — «ложная» разновидность *пара*-аминобензойной кислоты, то вместо фолиевой кислоты образуется также «ложная» кислота, но очень похожая на фолиевую. Образовавшийся продукт уже не может служить для бактерии фактором роста. В результате развитие бактерий в организме прекращается.

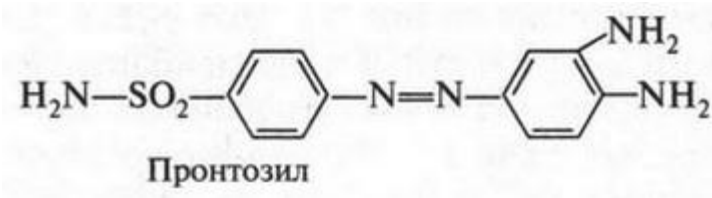
Посмотрите на структурные формулы настоящей фолиевой кислоты и другой — «ложной», которая и явилась причиной гибели бактерии:



Вот такая хитрость, созданная руками химиков, излечивает человека.

Но почему все же белый стрептоцид назвали белым? Оказывается, первым сульфаниламидным препаратом, внедренным в медицинскую практику, был... *красный стрептоцид.* Получен он был не для медицинских целей. Это соединение оказалось стойким азокрасителем и в течение 25 лет использовалось для окрашивания тканей в красный цвет (отсюда и название «красный»). Лечебное действие красного стрептоцида было открыто немецким микробиологом Герхардом Домагком

(1895-1964). В 1935 г. ученый сообщил о первых результатах клинического изучения красного стрептоцида, названного им *пронтозилом.*



Пронтозил

Однако было обнаружено, что в организме пронтозил расщепляется на *пара*-аминобензолсульфамид (белый стрептоцид!) и 1,2,4-триаминобензол.



Если белый стрептоцид — активное лекарственное средство, то 1,2,4-триаминобензол не только не активен против микроорганизмов, но и очень токсичен. Поэтому пронтозил (красный стрептоцид) был запрещен для медицинского применения.

10.3. Атака на боль

Люди веками мечтали победить боль. При операциях человек часто погибал не только от заражения, потери крови, ошибок хирурга, но и от болевого шока. История медицины — это история поиска обезболивающих средств.

Древние египтяне и ассирийцы, чтобы избавиться от боли, применяли всевозможные снадобья — жир крокодила и порошок из его кожи. Греки и римляне использовали тертые корни мандрагоры (род многолетних трав семейства паслёновых). Об этом средстве говорится в одном из старинных русских «лечебников». Использовались и наркотические средства (опий, алкоголь и др.). Однако в небольших дозах они не вызывали заметного обезболивания, а в больших нередко сами приводили к смерти. Прибегали и к сильному охлаждению организма с помощью льда и снега. Но все эти попытки были далеки, по словам Гиппократа, от «божественного искусства уничтожать боль».

Стремительное развитие химии, которое началось в конце XVIII в., помогло за сравнительно короткий срок приблизиться к заветной цели — получению веществ, способных уменьшить или вообще снять боль.

В 1800 г. английский ученый Г. Дэви много времени уделял изучению физиологического действия различных газов на организм человека. С риском для своего здоровья он испытывал действие различных газов на себе и неожиданно открыл опьяняющее и обезболивающее действие закиси азота N_2O («веселящий газ»). Однако ученый даже не подумал об использовании этого газа в хирургии, хотя и был в юные годы учеником хирурга.

Прошло 18 лет, и ученик Г. Дэви — М. Фарадей, один из самых знаменитых ученых XIX в., случайно обнаружил, что пары этилового эфира (C_2H_5—O—C_2H_5), как и закись азота, вызывают потерю чувствительности. Но и тут медики прошли мимо этого факта.

16 октября 1846 г. произошло событие, которое можно считать настоящей революцией в хирургии — в этот день была сделана первая операция под наркозом. Доктор Уоррен из г. Бостона (США) безболезненно удалил опухоль на шее больного. В качестве наркотического средства хирург использовал этиловый эфир.

Однако этому предшествовала такая история.

Зубной техник Уильям Мортон решил изучать медицину у

доктора Чарлза Джексона, который был одновременно и профессором химии. Ч. Джексон многое поведал ученику о действии этилового эфира. У. Мортон жадно впитывал все, что рассказывал ему учитель. Узнавая каждый раз новое об эфире, зубной техник начал эксперименты на собаках. Все шло настолько хорошо, что он решил испытать действие эфира на себе. Он несколько раз усыплял себя и настолько убедился в необычайных свойствах этого вещества, что предложил использовать это обезболивающее средство доктору Уоррену. Однажды, усыпив больного, У. Мортон обратился к хирургу со словами: «Приступайте, мистер Уоррен. Ваш пациент уже так далеко!» После операции хирург не мог скрыть изумления и восторга: «Джентльмены, это не обман!..»

Итак, У. Мортон и Ч. Джексон — «первооткрыватели» эфирного наркоза. Потомки оказались благодарными этим людям. Стоматологу Уильяму Томасу Мортону в г. Бостоне был воздвигнут памятник. Надпись на нем гласит: «Открывшему наркоз Мортону». Однако в другом городе США — в Джефферсоне — стоит еще один памятник с похожей надписью на постаменте: «Первому изобретателю обезболивания». Этот памятник увековечил имя другого доктора — Уильяма Кроуфорда Лонга. Два похожих памятника в двух городах США. Однако тут нет никакого противоречия. У. Лонг и У. Мортон, независимо один от другого, еще в середине XIX в. первыми применили этиловый эфир для обезболивания. Правда, У. Лонг сделал это на четыре года раньше У. Мортона, в 1842 г.

Эфирный наркоз уверенно начал завоевывать материки. Уже в начале 1847 г. наркоз применяли во Франции, в Германии, Австрии, Англии, России.

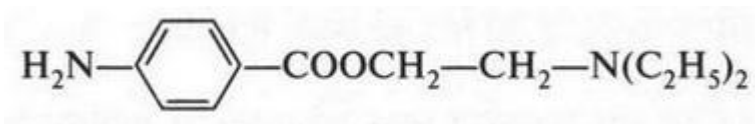
Первую в России операцию под эфирным наркозом сделал хирург Федор Иванович Иноземцев в Москве 7 февраля 1847 г. На неделю позже, 14 февраля того же года, первую операцию под наркозом выполнил величайший русский хирург — Николай Иванович Пирогов. Уже к маю на его счету было пятьдесят хирургических вмешательств, более сорока опытов усыпления здоровых людей и почти шестьдесят экспериментов над животными. Если за год в 13 городах России было проделано 690 операций под наркозом, то 300 из них осуществил Н. И. Пирогов. «Отныне, — говорил Пирогов, — эфирный прибор будет составлять, точно так же как хирургический нож, необходимую принадлежность врача...»

В г. Эдинбурге (Англия) акушер Симпсон обнаружил, что в качестве обезболивающего средства можно с успехом использовать еще одно вещество — хлороформ ($CHCl_3$). Он

доложил о своем открытии 10 ноября 1847 г. Хлороформ показался многим хирургам удобнее эфира. Его усыпляющее действие было сильнее, а для применения не требовалось специальной аппаратуры. Платок или кусок марли, смоченной в хлороформе, мог заменить маску. Это сделало применение хлороформа популярным средством среди хирургов. Русские хирурги стали использовать хлороформ уже через месяц после сообщения Симпсона. Так, в конце декабря 1847 г. хлороформ при хирургических операциях стал использовать и Н. И. Пирогов. К началу 1849 г. он уже сделал 300 операций под хлороформным наркозом.

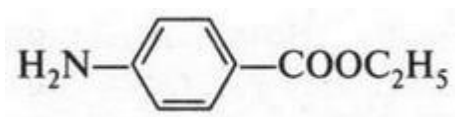
Как же обстоит дело с обезболиванием в наше время? Сейчас эфирный наркоз используется крайне редко. Что же касается хлороформа, то из-за его высокой токсичности он практически не используется. В этом нет необходимости. В арсенале современной медицины имеется много веществ, которые с успехом используются при хирургических операциях. Одно бы перечисление их заняло значительное место в книге. Отметим только такие средства, как *кетамин, тиопентал-натрия, фентанил, фторотан.* Они оказывают различное наркотическое действие — от быстрого и непродолжительного эффекта до длительного и мощного воздействия на человека с полной утратой чувствительности к боли. При этом их токсичность в десятки раз меньше, чем этилового эфира и хлороформа.

При небольших и кратковременных хирургических операциях используют местные анестезирующие средства. Они оказывают обезболивающее действие без потери сознания. Например, к таким препаратам относится *новокаин*:

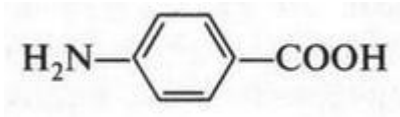


Новокаин был получен в Германии в 1905 г.

С этими целями применяется также и *анестезин*:



Оба эти вещества являются производными *пара*-аминобензойной кислоты:



Для небольших хирургических вмешательств на коже используются *метилхлорид* (CH_3Cl) и *этилхлорид* (C_2H_5Cl). На время операции они делают кожу нечувствительной.

10.4. Полимеры в медицине

Еще в глубокой древности люди умели делать некоторые пластические операции. Например, индийские жрецы владели этим искусством за тысячу лет до нашей эры. Если нужно было восстановить поврежденный нос, то вырезали кусочки кожи на лбу или щеке и затем накладывали их на поврежденное место. Для восстановления пораженных органов и тканей в древние времена применяли самые различные протезы из золота, слоновой кости и даже из скорлупы кокосового ореха, которыми закрывали, например, дефекты черепа. Однако большинство этих материалов отторгалось организмом.

В настоящее время современные хирурги выполняют очень сложные пластические операции. Эти операции требуют большого мастерства, опыта, но, главное, — безвредных для организма заместительных материалов. Чаще всего с этой целью используют синтетические полимеры. Их применяют при операциях на костях и суставах, при закрытии дефекта черепа, восстановлении суставных связок, сухожилий и т. д. Из полимеров изготавливают различные протезы внутренних органов — кровеносных сосудов, пищевода, желчных протоков, клапанов сердца. С помощью пластиков исправляют отдельные дефекты лица. Огромное значение имеют полимеры для восстановления кровеносных сосудов. Для этого применяют материал из лавсана, полипропилена, капрона и кремнийорганических полимеров. Сосудистый протез из этих полимеров «врастает» в ткани организма, выполняя роль своеобразного каркаса, на котором формируется новая стенка сосуда.

Еще за несколько веков до нашей эры пытались заменить недостающие или сломанные зубы искусственными. С этой целью использовали слоновую кость или зубы разных животных. Умели делать искусственные зубы из золота. В середине XVIII в. зубы стали изготавливать из перламутра, а в конце того же века появилась новинка — фарфоровые зубы. В 40-х гг. XIX в. для протезирования зубов начали применять каучук. Впервые это проделал француз Делабар в 1848 г., после чего каучук повсеместно вошел в зубоврачебную практику. Из каучука делали зубы и даже челюсти. Однако у каучука для этих целей оказались большие недостатки, поэтому для искусственных зубов продолжали искать более подходящий материал. Выход был найден позже, когда появились различные полимерные материалы. Наиболее подходящим для этих целей оказались полиакриловые полимеры, которые не поглощают остатков пищи

и недоступны для микробов. Кроме того, они хорошо окрашиваются под цвет натуральных зубов и десен. В то же время они достаточно эластичны и прочны. Полиакриловый пластик стали применять и для исправления костных дефектов черепа. В последнее время для этого стали использовать фторопласт.

Для изготовления искусственного хрусталика глаза нашли применение полиметилметакрилат и биологически инертные кремнийорганические полимеры.

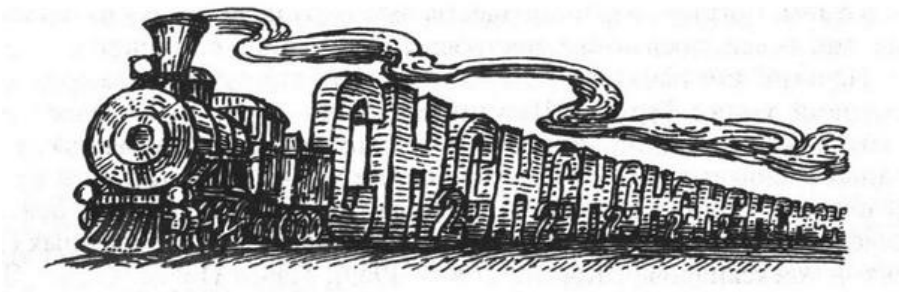
При авариях на транспорте или несчастных случаях на производстве для спасения человека часто требуются большие количества крови. Причем восполнить потерю крови необходимо немедленно, еще по пути в больницу. Хорошо, если в тот момент имеется достаточное количество крови, а если ее нет? Известно, что потеря человеком половины крови приводит к смерти. Но это происходит не из-за уменьшения числа эритроцитов, а в результате падения кровяного давления. Кровообращение замедляется, температура тела падает, нарушается обмен веществ, наступает кислородное голодание центральной нервной системы. Это приводит к остановке дыхания и сердца. Вот тут и приходят на помощь кровезаменители. В качестве таких заменителей применяют высокомолекулярные химические соединения, которые по физико-химическим свойствам близки к плазме крови. Такими соединениями являются *поливиниловый спирт* и *поливинилпирролидон*. Но, к сожалению, они не могут связывать кислород. Поэтому сейчас идет поиск таких кровезаменителей, которые могли бы связывать кислород и доставлять его к клеткам организма, а из организма выводить оксид углерода (IV). Среди полимеров-кровезаменителей появились и такие, которые не только заменяют на короткое время кровь, но и лечат. В молекулы таких соединений вводятся лекарственные препараты, способные излечивать туберкулез, склероз и другие заболевания. Получены сочетания полимеров-кровезаменителей с антибиотиками и противораковыми препаратами. Образуя устойчивые водные растворы, они совмещаются с кровяной плазмой и не оказывают на живой организм отрицательного воздействия. Так решается задача использования полимеров в качестве *пролонгаторов* — средств, продлевающих действие лекарств.

Полимерные материалы применяют для создания сложных медицинских приборов (аппараты «искусственное сердце» — автоматы искусственного кровообращения (АИК), «искусственная почка» и др.). А кто не знает о шприцах одноразового пользования? Они были сконструированы еще в 1928 г. Но массовое применение нашли только в 1954 г., когда их

использовали в США при вакцинации 3 млн детей. Шприцы одноразового пользования настолько быстро вошли в медицинскую практику, что сразу же потеснили шприцы традиционные — стеклянные. А разве можно не упомянуть о хирургическом шовном материале, который легко стерилизуется, а после операции бесследно рассасывается в тканях организма?

С каждым годом расширяется перечень полимерных материалов, используемых в медицине. Это — полиэтилен низкого давления, пенополиуретан, эпоксидные, полиэфирные и кремнийорганические полимеры. Нашли применение и специальные клеи, которые при хирургических операциях могут склеивать ткани, заменяя шовный материал. Не отказались в медицине и от обычной резины: от спринцовки и грелки до специальной резиновой надувной кровати для больных с обширными ожогами.

Глава 11
«Поли» означает «много»



11.1. «Состав» из тысячи «вагонов»

Можно ли, рассказывая об успехах органической химии, не остановиться на соединениях, без которых человек уже не может обойтись? С такими соединениями знакомы все — от самых маленьких до пожилых, от домохозяек до специалистов многих отраслей промышленности. Эти соединения называют *синтетическими полимерными материалами* или проще — *полимерами.*

С такими соединениями мы уже встречались на страницах этой книги. Но сейчас поговорим о них подробнее.

Итак, что же такое полимер?

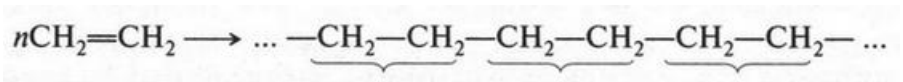
Полимеры — это органические соединения (есть и неорганические), которые имеют высокую молекулярную массу. Полимеры обладают особыми свойствами.

У синтетических органических полимеров своя история. Она началась в 1869 г., когда на основе нитратов целлюлозы американский изобретатель Джон Уэсли Хайятт (1837-1920) получил первую синтезированную пластмассу — *целлулоид.* В Нью-Йорке была даже построена в 1872 г. специальная целлулоидная фабрика. Затем последовало открытие бельгийского химика Л. Бакеланда, который синтезировал в 1907 г. из фенола и формальдегида полимер, названный в его честь бакелитом. В 1932 г. другой химик, американец Уоллес Хьюм Карозерс (1896-1937), синтезировал хлоропреновый каучук (неопрен) и полиамид — *найлон.*

Первые синтетические полимеры были получены, как правило, случайно. Поэтому о строении молекул этих соединений в ту пору было очень мало известно. Например, еще в 1926 г. ведущие химики мира вели спор о том, могут ли вообще существовать огромные молекулы, из которых, как выяснилось позже, построены полимерные соединения.

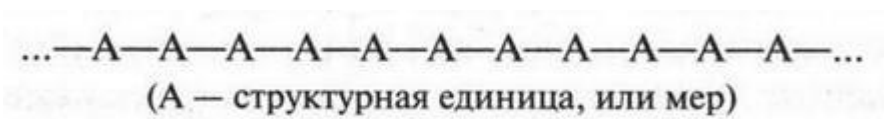
Первый, кто начал основательно изучать строение полимеров, был немецкий химик Герман Штаудингер (1881-1965). Ему удалось раскрыть общий принцип построения многих высокомолекулярных природных и синтетических веществ. Этот же ученый наметил пути их исследования и синтеза. Дальнейшее развитие химии полимеров обязано исследованиям ученых многих стран, в том числе и отечественных (Валентин Александрович Каргин (1907-1969), Павел Полиевктович Шорыгин (1881-1939), Василий Владимирович Коршак (1909-1988), Сергей Сергеевич Медведев (1891-1970) и др.).

Главной особенностью строения макромолекул полимерных соединений является многократное повторение в них структурных единиц, которые называются *мерами* (элементарными звеньями). Макромолекулярное соединение, в котором содержится большое число таких меров, и есть полимер. Например, полиэтилен состоит из множества остатков молекул этилена.

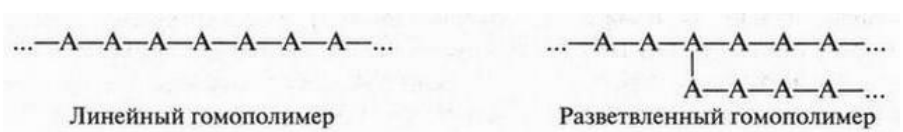


Макромолекулу полиэтилена можно изобразить и более короткой формулой: $[—CH_2—CH_2—]_n$, где n — степень полимеризации (т. е. сколько раз в огромной цепи макромолекулы повторяется группа $—CH_2—CH_2—$). Структурная единица $—CH_2—CH_2—$ называется мером или элементарным звеном. Молекула этилена в данном случае является мономером, из которого образуется полимер (полиэтилен). Полимерное соединение, состоящее из множества остатков мономеров (меров, или элементарных звеньев), напоминает очень длинный железнодорожный состав с тысячами вагонов. Каждый из таких «вагонов» — мер. Такой «состав» (полимер) настолько длинный, что добавление к нему даже десятка «вагонов» (меров) не вызывает заметного изменения в его поведении.

Существуют различные по строению макромолекулы. Если продолжить сравнение макромолекулы с длинным железнодорожным составом, то он может состоять из одинаковых или разных «вагонов» (т. е. из одинаковых или разных меров). Полимер, состоящий из остатков одинаковых мономеров, называется *гомополимером* (от греч. *гомо* — равный, одинаковый).

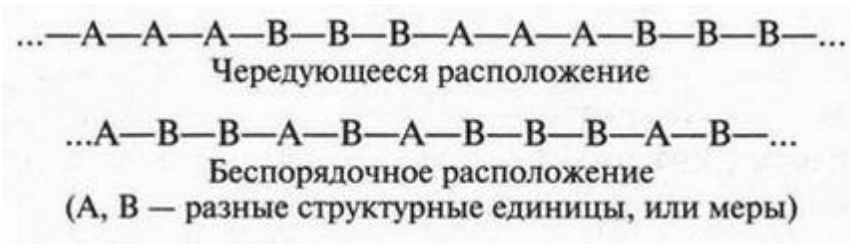


При этом гомополимеры могут быть линейными или разветвленными.



Если же макромолекула полимера состоит из остатков разных

мономеров, то такой полимер называется *сополимером.* При этом сополимеры могут быть с беспорядочным расположением структурных единиц или с их правильным чередованием.



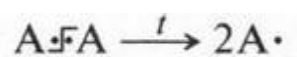
Как же образуются эти необычные соединения? Для их получения используют в основном два метода — *реакцию полимеризации* и *реакцию поликонденсации.*

Рассмотрим эти реакции. Однако сразу же отметим, что мономеры, вступающие в реакцию полимеризации и реакцию поликонденсации, должны различаться между собой по строению молекул.

В реакцию полимеризации вступают те мономеры, в молекулах которых содержится двойная (реже — тройная) связь. Чаще всего такие мономеры содержат двойную связь между углеродными атомами. Зачем нужна мономеру двойная связь? Дело в том, что реакция полимеризации протекает по механизму присоединения. Как и при химических реакциях этиленовых углеводородов, все начинается с разрыва двойных связей. Такой разрыв сопровождается образованием *свободных радикалов* или *ионов.* В первом случае полимеризация будет называться *радикальной,* а во втором — *ионной.*

Как протекает реакция радикальной полимеризации?

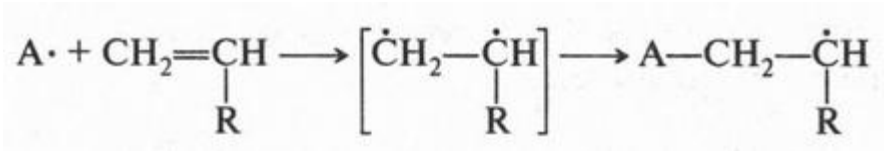
Для того чтобы из мономера $H_2C=CH—R$ получить полимер $[—CH_2—CHR—]_n$, необходимо еще одно вещество — источник свободных радикалов. Известно, что *свободный радикал — это частица с неспаренным (свободным) электроном.* Если таким веществом будет, например, A—A, то при определенных условиях (облучение или нагревание) оно распадается на два свободных радикала A•.



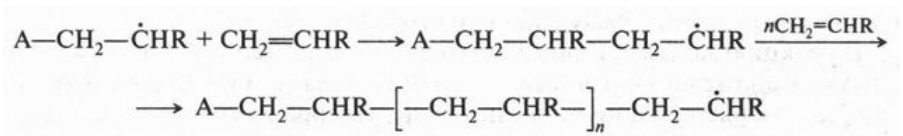
(A• — свободный радикал; точкой обозначен неспаренный электрон.)

Как только свободный радикал образовался, он мгновенно (у него необыкновенная активность!) присоединяется к молекуле

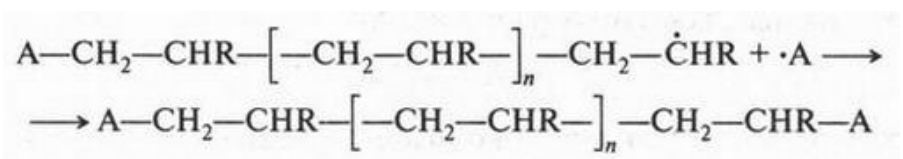
мономера. При этом двойная связь под влиянием этого радикала становится еще более неустойчивой и разрывается. Конечно, разрывается, как вы уже знаете, самая слабая «половина» двойной связи — π-связь. В результате образуется система с двумя свободными электронами — *бирадикал* (показано в скобках).

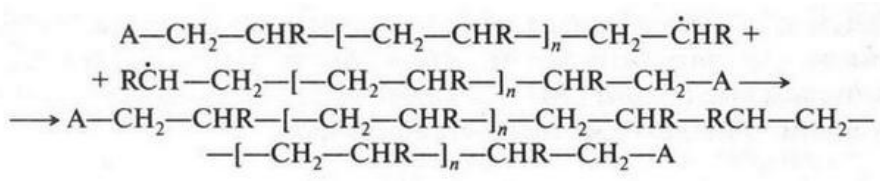


Свободный радикал A•, взаимодействуя со свободным электроном группы CH_2, образует новую связь A—C. Второй свободный электрон бирадикала (он принадлежит второму атому углерода) при взаимодействии с другой молекулой мономера разрывает ее π-связь, создавая опять систему с двумя свободными электронами. Один из них спаривается с таким же электроном первого мономера, а второй электрон остается неспаренным. Так образуется новый, более сложный свободный радикал, который продолжает постоянно расти. Следовательно, этот радикал является растущей цепью макромолекулы полимера.



Растет ли такой радикал (т. е. макромолекулярная цепь) бесконечно? Конечно, нет. Рост цепи заканчивается, когда в зоне реакции исчезают свободные радикалы. Это может произойти в результате взаимодействия свободных радикалов между собой. Кроме того, огромная молекула, представляющая собой свободный радикал, становится со временем неустойчивой, «неповоротливой». Ее «голова» не знает, что делает ее «хвост». И не исключено, что эта «голова», несущая свободный электрон, вместо очередного мономера соединится с любым свободным радикалом. Таким радикалом может быть и самый маленький (например, A•), а также и большой — уже успевший вырасти в результате полимеризации.





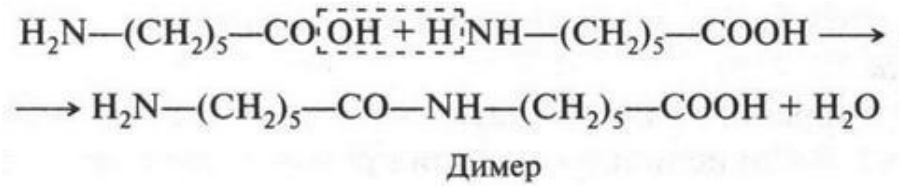
Ионная полимеризация отличается от радикальной тем, что в зону реакции добавляют катализатор, способный образовывать ионы (а не радикалы!). Если в результате реакции мономера с ионом образуется катион, то полимеризация называется *катионной,* если же образуется анион — *анионной.* Катализаторами катионной полимеризации могут быть кислоты, соли ($AlCl_3$ и др.), а анионной — основания, щелочные металлы и металлоорганические соединения (например, C_4H_9—Na). Поэтому ионная полимеризация называется также каталитической.

Ионная полимеризация начинается с образования катиона или аниона, которые присоединяются затем к молекуле мономера. К образовавшемуся сложному катиону или аниону присоединяются все новые и новые мономеры. Растущая таким образом макромолекула представляет собой растущий катион или анион (но не радикал, как при радикальной полимеризации). Положительный или отрицательный заряд постоянно находится на крайнем углеродном атоме растущей макроцепи. Обратите внимание на то, что *при реакции полимеризации мономеров их состав не отличается от состава элементарных звеньев образующегося полимера.*

Реакцией полимеризации получают полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид и многие другие полимеры.

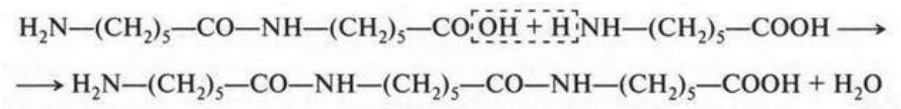
Теперь поговорим о реакции поликонденсации. Для этой реакции нужны особые мономеры. В состав их молекул должны входить две или более функциональные группы (—OH, —COOH, —NH_2 и др.). При взаимодействии этих групп происходит отщепление низкомолекулярного продукта (например, воды) и образование новой группировки, которая связывает остатки реагирующих между собой молекул мономера. *Поэтому состав образующегося полимера отличается от состава исходных мономеров.*

Рассмотрим, например, как реагируют между собой молекулы ε-аминокапроновой кислоты, которая в этом случае является мономером:

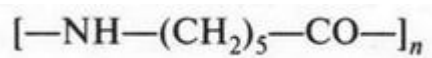


Димер

Затем к образовавшемуся димеру присоединяется третья молекула мономера. Это возможно потому, что в димере опять сохранились две функциональные группы (NH_2 и COOH), которые способны к дальнейшему взаимодействию с молекулами мономеров:



Последующее присоединение четвертой, пятой, шестой и т. д. молекул ε-аминокапроновой кислоты приводит к образованию полимера — полиамида. Из него изготавливают волокно — *капрон.*



Чтобы получать полимеры с достаточно большой молекулярной массой, необходимо из зоны реакции постоянно удалять низкомолекулярные побочные продукты (например, воду).

Реакцией поликонденсации получают фенолформальдегидные, полиэфирные и другие полимеры.

Нам хорошо знакомо слово «пластмасса». Что оно означает? Отличаются ли пластмассы от полимеров? Обычно полимеры редко используют в чистом виде. Под словом чистый в данном случае мы понимаем индивидуальный продукт, не содержащий примесей. В то же время пластмасса — это композиция, в которой связующим компонентом служит полимер, а остальные составные части — наполнители, пластификаторы, красители, противоокислители и другие вещества. Вот чем отличается пластмасса от полимера.

Пластмассы применяют для изготовления различных технических изделий и предметов быта. Особая роль отводится наполнителям, которые добавляют к полимерам. Они повышают прочность и жесткость полимера, снижают его себестоимость. В качестве наполнителей могут быть стеклянные волокна, опилки,

цементная пыль, бумага, асбест и даже... речной песок. Наполнители необязательно должны быть твердыми. Можно наполнять полимеры газом, тогда получим газонаполненные полимеры — *пенопласты.* Это резко снижает плотность полимеров. Наполненные пластмассы часто называют *композиционными (армированными) материалами.*

Давайте подробнее ознакомимся с некоторыми известными полимерами, которые часто используются при производстве пластмасс.

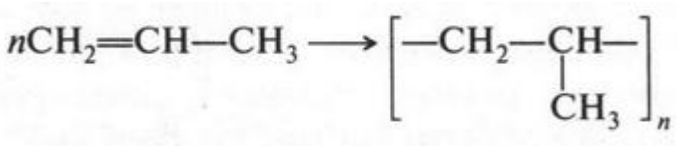
Самый простой по строению полимер — *полиэтилен.* Для его получения в качестве мономера используют этилен.

$$n CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

Полиэтилен получают двумя способами — полимеризацией этилена при высоком и низком давлении. *Полиэтилен высокого давления* впервые удалось получить английским химикам в 1933-1936 гг. Полиэтилен высокого давления — более эластичный и гибкий материал. Он используется главным образом в виде пленки для упаковки и в сельском хозяйстве (при сооружении теплиц). *Полиэтилен низкого давления* стали получать начиная с 1953 г., когда был предложен специальный катализатор Циглера—Натта (по имени австрийского химика К. Циглера и итальянского химика Дж. Натта). Полиэтилен низкого давления прочнее и жестче. Из него делают различные детали, трубы, листы и т. д.

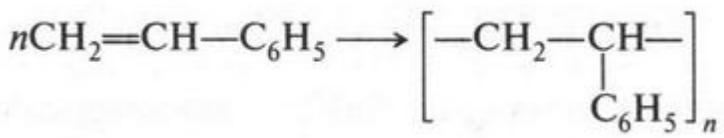
Полиэтилен — нетоксичный материал, поэтому из него изготавливают водопроводные трубы и изделия домашнего обихода (бутылки, фляги, стаканы, пробки и др.). Полиэтилен — один из лучших изоляторов. Это позволяет применять его в качестве электроизоляционного материала в электропромышленности и радиотехнике. Полиэтилен устойчив к многим химическим реагентам и радиоактивным излучениям, поэтому из него изготавливают емкости для хранения и перевозки химических веществ, трубы различного диаметра. На основе полиэтилена получают пенопласты, которые сочетают необыкновенную легкость с другими свойствами (например, электроизоляционными). Полиэтилен используют также для изготовления наполненных (композиционных) материалов.

Другим хорошо известным полимером является *полипропилен.* Его получают полимеризацией пропилена.



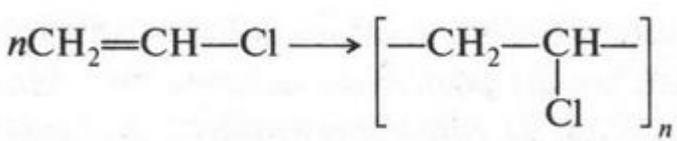
По свойствам полипропилен напоминает полиэтилен. Как и полиэтилен, является хорошим изолятором. Однако из него можно изготавливать волокно, которое пригодно для получения технических и бытовых тканей. В строительстве может использоваться для армирования цемента (вместо асбеста). Из пропилена изготавливают различные емкости (баллоны, бутыли и др.). На основе полипропилена налажено производство пенопластов.

Хорошо известен другой полимер — *полистирол,* который получают полимеризацией стирола.



Полистирол известен около 100 лет, но его промышленное производство началось только в 1927 г. Полистирол — твердый прозрачный материал, который легко окрашивается в любой цвет. Полистирол часто используют в качестве электроизоляционного материала. Этот полимер нетоксичен, поэтому его применяют для изготовления предметов домашнего обихода (галантерейных товаров, посуды, тары и др.). На основе полистирола получают пенополистирол, похожий на застывшую пену. Он называется *стиропором.* Его применяют в строительстве, холодильной технике, в радиотехнике и телевидении, на транспорте (в качестве термо- и звукоизоляционного материала). Из полистирола получают также композиционный материал (наполненный полимер).

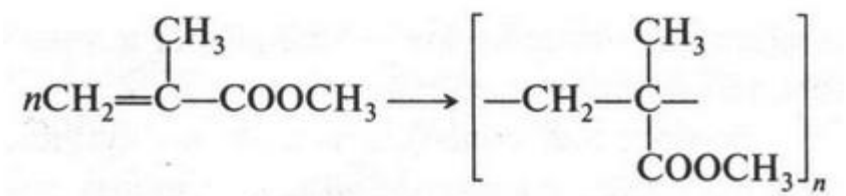
Вот еще один полимер — *поливинилхлорид.* Это — продукт полимеризации винилхлорида.



На основе поливинилхлорида выпускают пластмассы двух

видов: жесткого продукта — *винипласта* и мягкого — *пластиката.* Винипласт представляет собой термопластичный материал с достаточно высокой прочностью. Он обладает хорошими изоляционными и антикоррозионными свойствами. Из него делают вентиляционные трубы, детали химической аппаратуры, емкости и т. д. Пластикат — мягкий термопластичный материал. Он обладает высокой эластичностью и используется для изготовления различных пленок, шлангов, линолеума, изоляции для проводов и кабелей. Из пластиката можно получать различные строительные детали (плинтусы, карнизы, дверные ручки и т. д.). Из растворов хлорированного поливинилхлорида формуют волокно — *хлорин*, которое обладает высокой химической стойкостью и негорючестью. Из поливинилхлорида изготавливают также пенополивинилхлорид, который идет на производство вспененных рулонных материалов (например, искусственной кожи). Такой микропористый материал способен пропускать пары, но задерживать воду. Так, в плаще из такого материала можно спокойно гулять под дождем и в то же время чувствовать себя комфортно: этот плащ не задерживает тепло вашего тела. Таким образом, искусственная кожа позволяет создавать совершенно новый вид непромокаемой ткани.

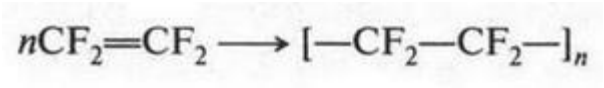
Не менее распространен и такой полимерный материал, как *полиметилметакрилат,* который получают полимеризацией метилметакрилата.



Полиметилметакрилат — прозрачный полимер, стойкий к действию агрессивных веществ. Он обладает интересной особенностью: способен пропускать 74% ультрафиолетового излучения (для сравнения: кварцевое стекло пропускает 100%, а обычное силикатное — не более 2%). Этот полимер можно окрашивать во все цвета и использовать в виде листов для декоративных ограждений, высокопрочных стекол для салонов самолетов, автомобилей, для изготовления часовых и оптических стекол, линз и призм. Его используют в медицине (в зубопротезной практике).

Наверное, многие слышали о сковороде, покрытой специальным слоем из особого полимера, который позволяет

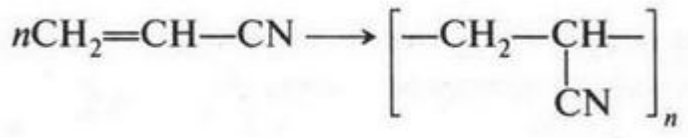
готовить пищу, не прибегая к смазыванию жиром. Этот слой из *политетрафторэтилена (тефлона)*. Его получают полимеризацией тетрафторэтилена.



Политетрафторэтилен (тефлон), открытый в 1938 г. в лаборатории американской компании «Дю Пон», был вначале засекречен. Он использовался в атомной бомбе. Его широкое использование началось только в 1946 г.

Тефлон — тяжелый полимер сероватого цвета, нерастворимый в органических растворителях. Он очень устойчив к химическим реагентам. Поэтому его используют в химической промышленности для изготовления трубопроводов, уплотнительных материалов. Тефлон обладает высокой механической прочностью. Он применяется в производстве подшипников, поршневых колец и т. д. Полимер нашел применение в хирургии (например, для изготовления костных и суставных протезов).

Уникальным сырьем для получения текстильных волокон («нитрон») является *полиакрилонитрил* (ПАН), который получают полимеризацией акрилонитрила.

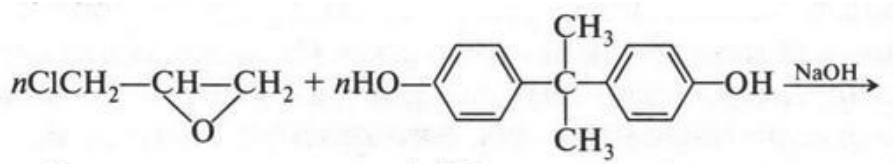


В производстве волокон используют сополимеры акрилонитрила с метилметакрилатом, винилхлоридом и др.

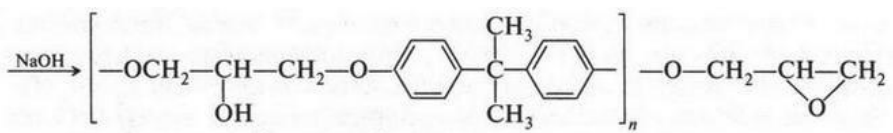
Известно, что тормозные колодки делают из чугуна. Но, оказывается, их можно изготовить из *фенолформальдегидных полимеров (фенопластов),* если в качестве наполнителя использовать асбест. Высокая прочность и высокий коэффициент трения делают такие колодки очень ценными для использования на транспорте. Для получения фенолформальдегидных полимеров используют реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом. В зависимости от условия этой реакций образуются полимеры, молекулы которых имеют как линейное, так и трехмерное сетчатое строение. Полимеры с линейным строением молекул называются *новолачными,* а с сетчатым строением — *резольными.*

На основе фенолформальдегидных полимеров получают наполненные пластмассы — *фенопласты,* В зависимости от вида наполнителя известны различные фенопласты. Многие из них широко используют в промышленности. Например, стеклопласты применяются в авиационной технике, в автомобиле- и судостроении, в строительстве, в электронике и др. Пластмассе, содержащей в качестве наполнителя несколько слоев бумаги, можно придать любой рисунок, например вид карельской березы или красного дерева. Резольные полимеры являются основой клеев (БФ), герметиков, лаков.

Хорошо известны *эпоксидные полимеры.* Наиболее распространенными являются полимеры, получаемые реакцией поликонденсации эпихлоргидрина с 4,4'-дигидроксидифенилпропаном в присутствии едкого натра:



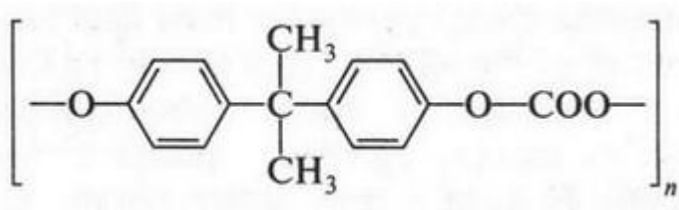
Эпихлоргидрин 4,4′-Дигидроксидифенилпропан



Эпоксидный полимер

Для отверждения эпоксидных полимеров используют полиамины, карбоновые кислоты и другие вещества. Под их действием полимеры переходят в нерастворимые соединения, имеющие пространственную структуру. Эпоксидные полимеры обладают высокой устойчивостью к влаге и многим химическим веществам. У них прекрасная «прилипаемость» к металлам, древесине, бетонам и пластмассам. Эпоксидные полимеры используют в качестве клеев и герметиков, связующих для композиционных материалов. Такие материалы (например, со стеклянным волокном) используют в авиа- и ракетостроении, автомобиле-, вагоно- и судостроении.

Одним из очень перспективных материалов являются *поликарбонаты (лексан, дифлон).* Общая формула таких полимеров выглядит так.



Получают поликарбонаты поликонденсацией фосгена со щелочным раствором 4,4'-дигидроксидифенилпропана. Эти полимеры обладают высокой теплостойкостью и прекрасными механическими свойствами. Их применяют в качестве антикоррозионных и конструкционных материалов, в химической промышленности и в машиностроении. Из этого полимера изготавливают защитные шлемы для космонавтов, строителей, шахтеров, а также пуленепробиваемые жилеты и щиты (лист из такого полимера не пробивает пуля 38-го калибра с расстояния 3,5 м).

11.2. От галош до автомобильных шин

Во время своего путешествия в 1493 г. Христофор Колумб причалил к острову Гаити. С борта своего корабля он однажды увидел, как несколько туземцев играли большим мячом. Этот мяч был черного цвета, большой и, скорее всего, тяжелый. Однако, ударяясь о землю, он высоко подскакивал, чем приводил играющих в восторг. Позже адмирал убедился в том, что мяч был изготовлен из сплошной твердой массы, настолько упругой, что, встречая препятствие, отскакивал от него, как живой. Такие мячи индейцы делали из смолы, которую называли «каучу» (от слов *каа* — дерево и *о-чу* — плакать). Действительно, если на коре тропического дерева — бразильской гевеи — сделать глубокий надрез, то из него начнут выделяться капли жидкости — *латекс,* который внешне напоминает молоко. Вот и кажется, что дерево «плачет». Если собрать латекс и нагреть, то эта жидкость превращается в темную тяжелую и упругую массу — *каучук.*

Каучук, привезенный в Европу, очень долго не находил применения. Шарики и лепешки из него долго оставались лишь заморской «диковинкой». Их показывали в музеях как забавные сувениры.

История использования каучука началась с того, что в 1770 г. Е. Нерн обнаружил, насколько хорошо кусочек каучука стирает с листа бумаги карандашные линии. Это было лучше, чем хлебный мякиш. Так появилась «резинка» (ластик). Во Франции пошли дальше: научились делать подтяжки из каучуковых нитей, сплетенных с хлопком. В 1821 г. в Вене открылась первая фабрика изделий из каучука. Английский химик Чарлз Макинтош (1766-1843) изобрел в 1823 г. непромокаемую ткань, состоящую из двух слоев материи, склеенных раствором каучука в лигроине. Из этой ткани он наладил производство непромокаемой одежды (макинтошей). Правда, эта одежда была неудобной: в холодную погоду она становилась твердой и не прилегающей к телу, а летом расползалась от жары. Пытались делать и обувь из каучука, которую носили поверх башмаков (типа галош). Но она была неуклюжей и непрочной. Но все же в 1832 г. в Петербурге была построена фабрика по производству обуви, верх которой был изготовлен из ткани, пропитанной раствором каучука. Предприимчивые изобретатели пытались из каучука делать головные уборы и даже крыши фургонов. Но, к сожалению, через некоторое время изделия из каучука превращались в неприятное жидкое месиво с отвратительным запахом.

Таким образом, промышленность изделий из каучука

оказалась на краю гибели.

Однако вскоре все стало меняться. А все началось с того, что американский изобретатель Чарлз Гудьир (1800-1860) неожиданно обнаружил интересное явление. Нагретый в присутствии серы каучук не размягчался, а приобретал высокую эластичность. Такой каучук легко деформировался под действием небольших нагрузок и легко восстанавливал свою форму после их снятия. Это произошло в 1839 г., а в 1844 г. изобретатель запатентовал полученный им *вулканизированный каучук,* который уже, собственно, не был обычным каучуком. Это был новый продукт — *резина* (от лат. *resina* — смола).

Превращение каучука в резину назвали *вулканизацией.* Почему? Дело в том, что жар и сера — главные факторы отверждения каучука — согласно мифологии были атрибутами бога Вулкана...

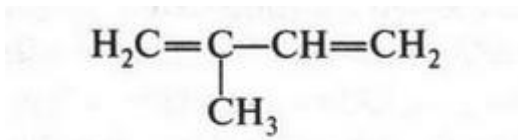
Резина содержит около 5% серы. Если содержание серы увеличить до 40% и выше, то такой каучук становится твердым, приобретая высокую прочность. Эта твердая резина называется *эбонитом.*

С появлением резины начала развиваться электропромышленность, ведь резина — прекрасный изолятор. Появилось производство пневматических покрышек для велосипедов, а потом и для автомобилей. Уже в 1860 г. в России открылось первое предприятие резиновой промышленности. Но с развитием резиновой промышленности требовалось все большее и большее количество каучука. Основным же поставщиком каучука оставалась по-прежнему Бразилия. Она строго охраняла свою монополию на производство каучука, который вскоре стал цениться на мировом рынке дороже серебра. Правда, спустя некоторое время Бразилия начала терять свое лидерство по производству этого ценного продукта. Произошло это после того, как удалось тайно вывезти из этой страны в 1870 г. 70 тыс. семян бразильской гевеи и доставить их в Англию. Там семена высадили в крупнейшем ботаническом саду Лондона, а потом выросшие молодые деревца доставили на подготовленные плантации на острове Цейлон. В результате уже в 1936 г. из 869 тыс. тонн каучукового сырья только 2% ввозили из Бразилии.

И все же каучука не хватало. К тому же была и другая серьезная проблема. Каучуковые деревья росли только в экваториальном поясе, и некоторые государства, в том числе и Советский Союз, в любой момент могли лишиться покупки каучука. Да и сам натуральный каучук не всегда удовлетворял промышленность: он растворялся в масле, в нефтепродуктах, имел плохую термостойкость и быстро терял свои качества.

Так возникла необходимость в получении каучука синтетическим путем.

Но прежде чем приступить к решению этой сложной задачи, необходимо было ответить на не менее сложный вопрос — какой состав имеет молекула каучука и как она устроена? Правда, для ответа на этот вопрос химики уже располагали некоторыми сведениями. Ведь они начали заниматься каучуком уже в начале второй половины XIX в. Для изучения каучука химики использовали старый метод — сухую перегонку, при которой вещество разлагалось, образовавшиеся продукты собирали, а потом исследовали. Нагревая каучук, английский химик Гревиль Уильямс в 1861-1862 гг. выделил кипящий при 32 °С продукт, названный им *изопреном.* Он же определил и состав изопрена — C_5H_8. Спустя 22 года английский химик Уильям Огест Тильден (1842-1926) установил структурную формулу изопрена. Он оказался непредельным соединением с двумя сопряженными двойными связями в молекуле.



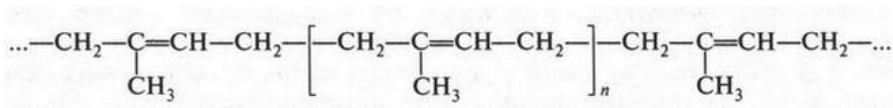
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)

Еще дальше пошел в исследовании натурального каучука французский химик Гюстав Бушард (1842-1918). Он задумал получить каучук из продуктов, выделенных при его сухой перегонке. Если это удастся, то, думал ученый, можно будет считать полностью доказанным строение натурального каучука. С этой целью Г. Бушард подействовал на изопрен соляной кислотой и получил массу, которая напоминала каучук, т. е. «...обладала эластичностью и другими качествами природного каучука. Она не растворялась в спирте, набухала в эфире и сероуглероде и растворялась в них так же, как природный каучук». Ученый с радостью записал эти слова в своем дневнике. Но он был настойчивым исследователем. Поэтому он снова и снова подвергал полученный продукт сухой перегонке и снова получал изопрен. Теперь ученый был убежден: натуральный каучук состоит из молекул изопрена.

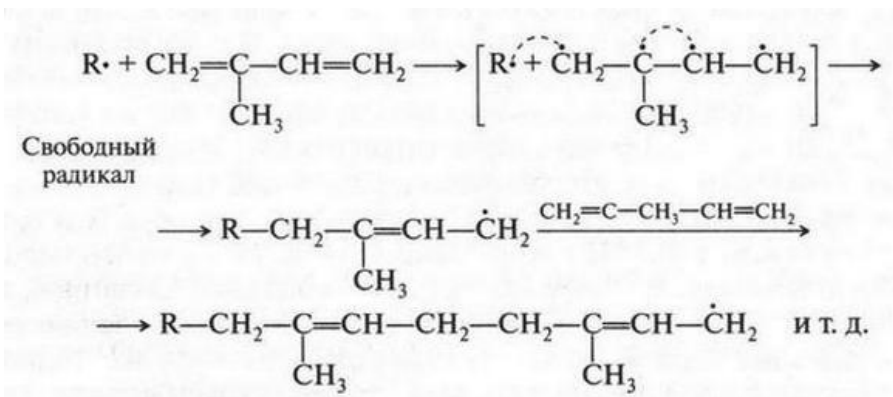
Но был другой, не менее сложный вопрос: как же соединяются между собой молекулы изопрена при образовании огромной молекулы натурального каучука?

К тому времени уже были известны некоторые реакции соединения друг с другом многих одинаковых молекул. Такие

реакции назвали *полимеризацией.* Вероятно, в такую же реакцию вступает и изопрен. Но как это происходит, химики не знали. Сегодня для нас этот вопрос — уже не тайна. Мы знаем, что такие соединения, как изопрен (т. е. соединения с двумя сопряженными двойными связями), могут соединяться в огромные молекулы в присутствии веществ, которые при определенных условиях распадаются на свободные радикалы. Мы также знаем, что такие реакции называются реакциями *радикальной полимеризации*, о которых уже читали в этой книге. Что касается полимеризации изопрена, то при соединении его молекул образуются очень длинные цепи, состоящие из одинаковых элементарных звеньев — остатков молекул изопрена.



Посмотрите внимательно на эту формулу. Элементарное звено (мер) отличается от исходного мономера характером связей. В каждом из них вместо двух двойных связей (как в молекуле изопрена) имеется только одна. Это означает, что при полимеризации изопрена две двойные связи рвутся (мы уже знаем, как это происходит на примере этилена), а рождается новая двойная связь — в середине молекулы. Ее «рождение» — результат соединения двух неспаренных электронов друг с другом:



Но это все стало известно гораздо позже. А на рубеже XIX и XX вв. перед химиками стояло больше вопросов, чем ответов. Более того, не решена была проблема, связанная с получением мономеров из легкодоступных и дешевых исходных продуктов.

Известно, что впервые синтетический изопрен был получен в

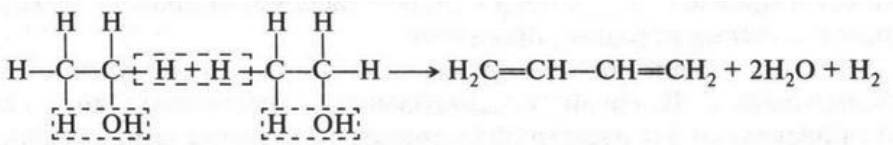
1897 г. русским химиком Владимиром Николаевичем Ипатьевым (1867-1952). Спустя несколько лет изопрен синтезировали и другие химики. Однако все это было сложно и дорого. Полученный каучук из изопрена, синтезированного этими методами, не смог бы конкурировать с природным. Начался поиск других мономерных продуктов, которые бы смогли заменить изопрен при получении синтетического каучука.

Ближайшим «родственником» изопрена оказался *дивинил* (бутадиен-1,3) $H_2C=CH—CH=CH_2$.

Как видите, он отличается от изопрена только тем, что отсутствует метильная группа. Впервые дивинил был получен в 1862 г. французским химиком Жозефом Бьенеме Каванту (1795-1877) при пропускании через нагретую железную трубку смеси пентиловых спиртов (смесь, известная под названием «сивушные масла»). Спустя четыре года П. Бертло получил дивинил в тех же условиях из смеси этилена с ацетиленом. В 1878 г. русский химик-технолог Александр Александрович Летний (1848-1883) выделил дивинил из продуктов пиролиза нефти (он назвал его кротониленом) и установил его состав — C_4H_6. Наступил 1902 г., который можно считать предвестником промышленного получения дивинила. В этом году В. Н. Ипатьев получил его из этилового спирта в присутствии алюминиевой пыли и оксида алюминия. Однако продукт получался с небольшим выходом.

И все же проблема промышленного получения искусственного каучука успешно решалась. Мономерным продуктом для него был окончательно выбран дивинил (бутадиен-1,3), а не изопрен, так как его синтез в то время не был окончательно разработан. В то же время синтез дивинила, как исходного продукта для получения синтетического каучука, был уже на стадии промышленного внедрения. Но немного истории.

В 1926 г. Высший совет народного хозяйства СССР объявил международный конкурс на лучший промышленный способ получения синтетического каучука (СК). Скажем сразу — на этом конкурсе победу одержала советская наука. В 1931 г. на опытном заводе был получен первый синтетический каучук. Получен он был полимеризацией дивинила, который синтезировали из этилового спирта. Эту реакцию успешно осуществил академик Сергей Васильевич Лебедев (1874-1934). Ученому удалось при получении дивинила одновременно осуществить два процесса: каталитическую дегидрогенизацию (отнятие водорода) и дегидратацию (отнятие воды) этилового спирта:



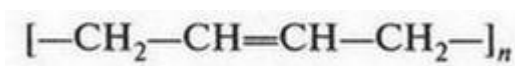
При этом дивинил получался в достаточном количестве, чтобы использовать его в качестве мономера для получения синтетического (дивинилового) каучука. Первая опытная партия СК была получена в 1931 г.

Первый в мире завод по производству дивинилового каучука был пущен в 1932 г. в г. Ярославле. Вскоре такие же заводы начали работать в Воронеже, Казани и Ефремове. Только через несколько лет подобные заводы начали строить в Германии, а в годы Второй мировой войны — в США. Любопытно, что знаменитый американский изобретатель Томас Эдисон заявил в то время: «Я не верю, что Советскому Союзу в 1931 г. удалось получить синтетический каучук. Это сплошной вымысел. Мой собственный опыт и опыт других показывает, что вряд ли процесс синтеза каучука вообще когда-либо увенчается успехом». Увенчался! В 1933 г. 22 машины с резиновыми покрышками из отечественного синтетического каучука преодолели 6 тыс. км в автопробеге Москва — пустыня Каракум — Москва. И ни у одной из них не возникло проблем с покрышками! При въезде в столицу москвичи чуть ли не на руках несли эти тяжелые грузовые автомашины марки ЗИС-5.

В Александро-Невской лавре в Санкт-Петербурге академику С. В. Лебедеву установлен гранитный памятник с барельефным портретом ученого и надписью: «Сергей Васильевич Лебедев — изобретатель синтетического каучука».

В настоящее время химикам известно более 25 тыс. видов искусственных каучуков. Но промышленность освоила около сотни из них. Расскажем только о самых главных синтетических каучуках, которые выпускает наша промышленность в больших количествах.

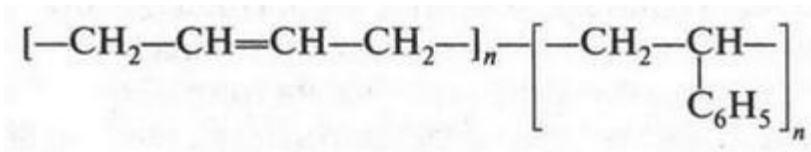
Бутадиеновый (дивиниловый) каучук (СКД).



Это наиболее распространенный синтетический каучук{Мы производим этот каучук под маркой СКД. Он является стереорегулярным (пространственно упорядоченным) полибутадиеном. Его промышленное производство явилось результатом исследований наших химиков под руководством

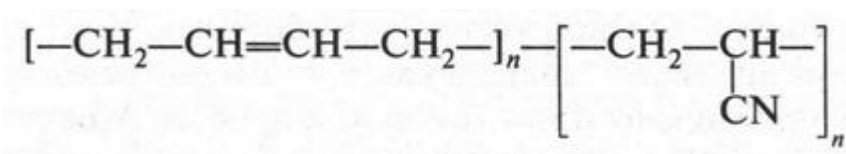
Бориса Александровича Долгоплоска (1905-1994) и Алексея Андреевича Короткова (1910-1967).}. Получают полимеризацией дивинила (бутадиена-1,3). Этот каучук относится к каучукам общего назначения. Вулканизируют серой, а в качестве наполнителя используют сажу. Резины из этого каучука обладают высокой износо- и морозостойкостью. Они устойчивы ко многим деформациям. Применяют этот каучук в производстве шин, резинотехнических изделий, для изоляции кабелей.

Бутадиен-стирольный каучук (СКС).



Этот каучук также общего назначения. Получают совместной полимеризацией дивинила и стирола. Вулканизируют серой, наполнитель — сажа. Применяют в производстве шин, резинотехнических изделий, резиновой обуви. Используют для изоляции кабелей.

Бутадиен-нитрильный каучук (СКН).



получают совместной полимеризацией дивинила и акрилонитрила. Вулканизируют серой. Сажу используют в качестве наполнителя. Резины из этого каучука обладают масло-, бензо-, тепло- и износостойкостью. Применяют в производстве масло- и бензостойких изделий.

Изопреновый каучук (СКИ) $[—CH_2—C(CH_3)=CH—CH_2—]_n$ получают полимеризацией изопрена. Вулканизируют серой. По техническим свойствам близок к натуральному каучуку. СКИ — заменитель натурального каучука в производстве шин, рассчитанных на большие нагрузки (для самолетов, грузовых автомобилей, вездеходов и гоночных машин), резинотехнических изделий, изоляции кабелей.

Хлоропреновый каучук (наирит, неопрен) $[—CH_2—C(Cl)=CH—CH_2—]_n$ получают полимеризацией хлоропрена. Вулканизируют оксидами цинка и магния. Резины обладают масло-, бензо-, тепло- и износостойкостью. Не горючи и устойчивы к кислотам и щелочам. Применяют в производстве резинотехнических изделий, клеев, изоляции.

Давно уже не стоит перед промышленностью проблема изучения способов получения мономерных материалов. Дивинил и изопрен сейчас получают каталитическим дегидрированием газов крекинга нефтепродуктов, а источником хлоропрена является винилацетилен $CH_2=CH—C=CH$, который образуется в качестве побочного продукта при получении ацетилена из метана.

В наше время трудно представить, что в конце 20-х гг. XX в. потребление каучука на одного человека в год (!) в нашей стране составляло около 50 г, а один автомобиль приходился на три тысячи жителей. Жизнь современного человека трудно представить без резиновых изделий. Мир резины не только удивительный, но подчас и неожиданный. Без резины не могут существовать автомобильный транспорт, авиация, электротехника, машиностроение. Каучук непроницаем не только для воды, но и для газов. Это позволяет изготавливать из него защитные костюмы и маски, противогазы. И все же основной областью использования резины являются шины для автомобилей, велосипедов, мотоциклов, тракторов, самолетов.

Интересна история автомобильной шины. Впервые пневматические шины на автомобиль установил в 1894 г. француз Андре Мишлен. Это произвело настоящий переворот в автомобилестроении. Вскоре появились цельнолитые толстые шины. Однако настоящим «виновником» широкого использования резиновых шин стал велосипед. Это двухколесное «чудо» впервые изобрел Кирпатрик Макмиллан из Шотландии в 1839-1844 гг., но даже через полвека у велосипеда были еще деревянные колеса, окованные железными полосами. На грохот при его езде можно было не обращать внимание, но каково было ездить на таком «транспорте»?! Только в 1865 г. француз Тефонон установил на велосипеде массивные резиновые шины, а спустя 13 лет другой его соотечественник — Трюффо — сконструировал для велосипедного колеса трубчатую шину. Хотя она и была эластичней толстостенной трубы, но все же делала велосипед довольно тяжелым. Наконец ирландец Данлоп создал эластичную полую шину. Она была легкой, и ее можно было наполнять водой. Но это было все же неудобно, и со временем изобретатель заменил воду воздухом. Для накачки шины он изобрел специальный вентиль и воздушный насос, получив в 1888 г. патент на свое изобретение. Вот так появилась шина. Чтобы шины были менее уязвимыми от проколов, их «одели» в специальные покрышки — толстые, ребристые, легко преодолевающие все неровности на дороге.

Шины «растут». Дело в том, что колеса большого диаметра

выгоднее, чем маленького. Они имеют бо́льшую площадь соприкосновения с грунтом, а поэтому оказывают на него меньшее давление, легко перекатываются через препятствия и т. д. Еще в 1913 г. в песках Сахары был испытан автомобиль в рост человека. Он легко преодолевал небольшие дюны и не вяз в песке. Но на этом изобретатели не остановились. В 1915 г. в России испытали бронированный «самоход» с колесами высотой 9 м! Правда, на короткий период строительство колес-гигантов приостановилось. Но уже в 60-х гг. XX в. снова появились шины-монстры. Размер самой большой шины для карьерных самосвалов грузоподъемностью 180 т — два человеческих роста.

Срок службы самых лучших в мире автомобильных шин не превышает 400 тыс. км, а для обычных эта цифра в несколько раз меньше. Для увеличения износостойкости резин, из которых делают шины, постоянно разрабатываются новые составы. Конструкторы работают и над созданием шин, которые позволили бы повысить безопасность движения. Надо отметить, что возможности резины в создании надежных средств безопасности для автомобилистов безграничны. Например, всем хорошо известны ремни безопасности, которые впервые были применены еще в 1902 г. во время автомобильных гонок в Нью-Йорке.

Резина используется и на железной дороге. Например, амортизирующие резиновые прокладки, положенные между рельсами и бетонными шпалами, придают необходимую эластичность этим шпалам.

Было время, когда на дирижабли возлагали большие надежды. Похоже, это время наступает снова. Дирижабль — это оболочка, которая заполняется легким газом. Вначале в качестве такой оболочки использовали шелк, но затем нашли ему замену. Так появилась *перкаль* — прозрачная прорезиненная хлопчатобумажная ткань. Снаружи перкалевые оболочки стали покрывать слоем алюминиевого порошка, замешенного на резиновом клее.

Существует необычный «союз» резины и металла. Например, химическая аппаратура, изготовленная из металла, достаточно быстро разрушается жидкими и газообразными агрессивными средами. В качестве защиты в этом случае может выступать резина. Стенки аппаратуры обкладывают резиновыми листами или эбонитом. Это называется гуммированием.

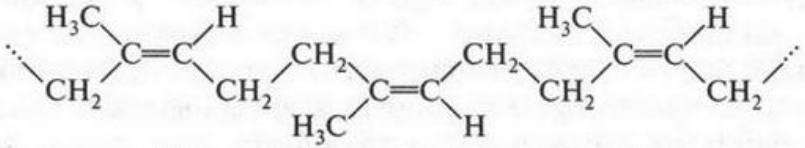
В результате исследований было обнаружено, что большую часть масла в масляных красках можно заменить изопреновым каучуком. Растительные масла в такой краске содержатся всего в количестве 5%.

Особенно широко используется резина в строительстве. Она может входить в элементы строительных конструкций, начиная от фундаментов и кончая деталями отделки зданий. Применение резины позволяет сделать возводимые здания устойчивыми к землетрясению. Например, в Малайзии на «рессоры» из натурального каучука ставят многие здания. В мировой практике имеется немало примеров строительства сооружений на резиновом фундаменте. Строителям хорошо известны соединения, которые называют *герметиками.* В качестве герметиков могут служить многие полимерные материалы, в том числе и эластомер — *гернит,* основу которого составляет хлоропреновый каучук.

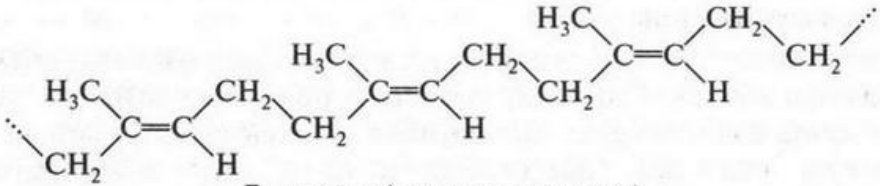
Начали возводить и пневматические сооружения, выполненные целиком из прорезиненной ткани или некоторых полимерных пленок. Если под оболочкой из этих материалов создать небольшое давление, то можно поднять («надуть») это сооружение в виде большого шатра. Он будет не только устойчивым, но может выдержать и снег, и порывы ветра, имея к тому же полуторакратный запас прочности. Впервые такие пневматические сооружения появились в СССР в начале 60-х гг. XX в.

Резина используется и в медицине.

Знаете ли вы, что у каучука есть «родственник» — *гуттаперча*? Она добывается из латекса растущего в Малайзии особого дерева. Если для каучука характерна эластичность, то гуттаперча этим свойством не обладает. Причина этого кроется в различном пространственном строении макромолекул этих природных полимеров. В макромолекуле натурального каучука участки ее цепи у каждой двойной связи расположены в *цис*положении, а в макромолекуле гуттаперчи они находятся в *транс*положении (метиленовые группы расположены по разные стороны от двойной связи).



Натуральный каучук (*цис*-полиизопрен)



Гуттаперча (*транс*-полиизопрен)

Таким образом, натуральный каучук и гуттаперча имеют одинаковые элементарные звенья (меры), но различаются пространственным строением. Гуттаперча, в отличие от натурального каучука, не нашла широкого применения. Правда, она применяется для производства жевательных резинок и в зубоврачебной практике.

11.3. Волокна из колбы

Для того чтобы уберечься от холода, древний человек использовал шкуры убитых животных. После обработки (довольно примитивной) эти шкуры шли на изготовление не только одежды, но и обуви.

Проходили тысячелетия. Человек обратил внимание на растения, из которых можно было получать волокна. Он научился прясть эти волокна и делать из них ткани. Пошитая одежда была лучше шкур, так как плотнее прилегала к телу, лучше сохраняла тепло. Однако человек не отказался и от шкур животных. Они шли на пошив «верхней» одежды.

Волокна из растений были натуральными, так как они изготавливались из сырья, которое давала природа в более или менее готовом виде. Это — лен, шелк, шерсть, хлопок. Однако натуральные волокна далеко не совершенны. Человек вынужден был брать их такими, какие они есть. Да и производство этих волокон очень трудоемко. Известно, что лен, хлопчатник и натуральный шелк требуют очень большого труда для их производства. Необходимо было выращивать специальные растения (лен, хлопок), разводить овец и тутовый шелкопряд.

В то же время население земного шара постоянно увеличивалось и получаемых натуральных текстильных волокон постоянно не хватало.

Наступила вторая половина XIX в. Химики многих стран обратили внимание на проблему создания химических волокон, т. е. таких волокон, которые не встречаются в природе. Их можно было получить двумя путями: или из природных высокомолекулярных веществ (обычно целлюлозы) путем их химической переработки, или из синтетических веществ (полимеров). Первые волокна назвали *искусственными,* а вторые — *синтетическими.*

Хорошо известно, что одним из самых важных растительных волокон является хлопок. Его волокна состоят почти из чистой целлюлозы. Однако лишь в исключительных случаях целлюлоза встречается в таком чистом виде, как в волокнах хлопка. Часто ей сопутствуют примеси — другие высокомолекулярные вещества. Было бы заманчивым вырабатывать из древесной целлюлозы текстильные волокна. К сожалению, это не удается сделать. Основной причиной является то, что целлюлозные волокна настолько короткие, что из них нельзя прясть нити. Кроме того, макромолекулы в целлюлозе расположены в беспорядочном виде и не ориентированы в одном направлении. А если к этой

проблеме подойти с другого конца? Если целлюлозные волокна нельзя прясть, то, может быть, лучше растворить целлюлозу в подходящем растворителе, а потом этот раствор переработать в нить, которая затем затвердеет? Но, как всегда, трудности возникают там, где их не ждут. Оказалось, что целлюлоза не растворяется ни в одном из известных растворителей. Что же делать?

Но выход был найден. В 1846 г. немецкий химик Христиан Фридрих Шёнбейн (1799-1868), обрабатывая целлюлозу азотной кислотой, получил продукт, который растворялся в спиртоэфирной смеси. Это была *нитроцеллюлоза* — густая сиропообразная жидкость. Позже, в 1855 г., было обнаружено, что если спиртоэфирный раствор нитроцеллюлозы выдавливать через мелкие (не более 0,1 мм) отверстия (такое устройство называется *фильерой),* то образуются блестящие нити, которые быстро отвердевают. Эти нити были очень похожи на натуральный шелк. Правда, эти нити таили в себе большую опасность. Дело в том, что раствор нитроцеллюлозы взрывоопасен и одежда из таких нитей могла вспыхнуть от искры и даже от сильного удара. Представляете, что могло случиться с дамой, одетой в платье из нитроцеллюлозного шелка, если стоящий рядом с ней мужчина небрежно обращался со своей сигарой?

Однако в 1883 г. был найден способ удаления опасных нитрогрупп и получения безопасных целлюлозных нитей. Уже в 1891 г. Луи Барниго де Шардонне (1839-1924) создал первую фабрику по производству искусственного волокна.

Другой метод получения искусственного волокна из целлюлозы был открыт в 1865 г. Немецкий химик Пауль Щутценбергер (1827-1897) однажды обнаружил, что, обрабатывая целлюлозу ледяной уксусной кислотой (в присутствии уксусного ангидрида), можно получить ацетат целлюлозы, который хорошо растворяется в ацетоне. Если ацетоновый раствор продавливать через фильеру, то можно получить пучок тонких волокон, которые после испарения ацетона скручиваются в одну непрерывную нить. Такие волокна, в отличие от нитроцеллюлозных, не обладают горючестью. Ткань, которую стали производить в 1913 г. из таких нитей, назвали *ацетатным шелком.*

Ацетатное волокно не мнется, на него не действуют бактерии и плесень. Его используют в производстве трикотажных изделий, негорючей фото- и кинопленки, лаков и других материалов.

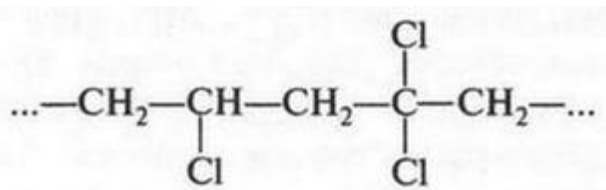
Английские ученые Чарльз Фредерик Кросс (1855-1935) и Эдвард Джон Бивен (1856-1921) разработали в 1892 г. способ получения из целлюлозы другого волокна — *вискозного.* Для

этого мелко измельченную целлюлозу они обработали разбавленным раствором едкого натра, а затем сероуглеродом. Получился растворимый в воде желто-оранжевый продукт — ксантогенат (от греч. *ксантос* — желтый) целлюлозы. Его водный раствор выдавливали через мелкие отверстия в ванну, наполненную разбавленной серной кислотой. В результате ксантогенат снова превращался в целлюлозу, но уже в виде тончайших целлюлозных нитей, напоминающих шелк. Так получили вискозное волокно. Если раствор ксантогената целлюлозы выдавливать через длинную узкую щель, то получают прозрачную пленку — *целлофан.*

Обычное вискозное волокно используют для изготовления одежды, подкладочных тканей, детских изделий. Высокопрочное вискозное волокно применяют для получения корда в производстве автомобильных покрышек. Вискозу используют также для изготовления искусственной кожи (кирзы).

Однако количество сырья, из которого изготавливаются искусственные волокна, в природе ограниченно. Как бы ни казались колоссальными запасы древесины, но они с каждым годом, к сожалению, уменьшаются. Кроме того, с развитием техники, различных отраслей промышленности возникают новые требования к волокнам. Они должны сочетать в себе многие свойства, которыми не обладают ни натуральные, ни искусственные волокна. Поэтому химики начали работать над созданием синтетических волокон.

Промышленное производство синтетических волокон началось в 40-х гг. XX в. Первое такое волокно было получено из *перхлорвинилхлорида.*



Его назвали *хлорином.* Волокно обладает очень высокой стойкостью к действию кислот и щелочей, но недостаточной свето- и термостойкостью. Используют его для производства спецодежды, лечебного белья (волокна легко заряжаются электричеством), фильтровальных тканей. В смеси с другими волокнами применяется для изготовления тканей повышенной плотности, ковров, искусственной кожи, пушистых трикотажных изделий, бумаги для чайных пакетов и т. д.

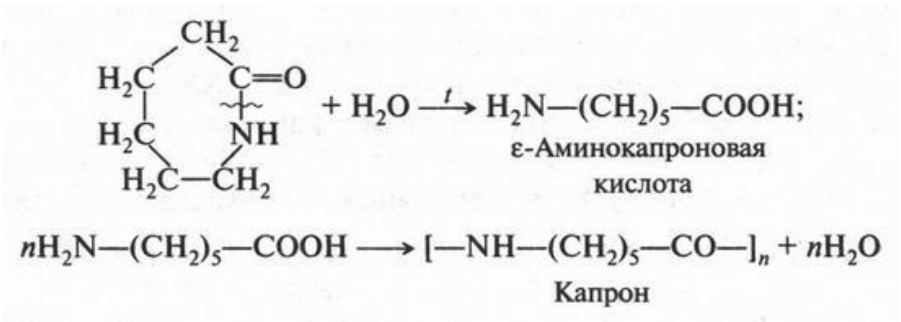
В настоящее время известно большое число различных

синтетических волокон. Кроме перхлорвинилхлоридных волокон, особое значение имеют *полиамидные* (капрон, анид, энант), *полиэфирные* (лавсан), *полиакрилонитрильные* (нитрон) и другие волокна.

Синтетические волокна эластичны, не мнутся, отличаются высокой плотностью. Они не боятся моли и плесени. Однако обладают некоторыми недостатками: плохо впитывают влагу, а при трении накапливают статическое электричество. Были созданы и такие уникальные волокна, которые обладают термостойкостью, негорючестью и даже биологической активностью. Такие волокна позволяют решать многие проблемы, связанные с развитием самолето- и ракетостроения, освоением космоса, атомной энергетики и т. д.

Итак, из большого разнообразия синтетических волокон самыми важными являются полиамидные, полиэфирные и полиакрилонитрильные. Расскажем о них подробнее. Все полиамидные волокна содержат в макромолекуле амидные (пептидные) связи —CO—NH—, но имеют различное строение.

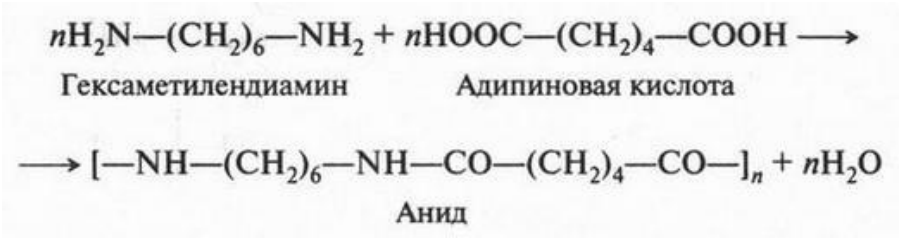
Капроновое волокно — настоящий ветеран синтетических волокон. В СССР оно было получено в 1947 г. группой ученых, в которую входили академик Иван Людвигович Кнунянц (1906-1990) и профессор Захар Александрович Роговин (1905-1981). Капрон получают из ε-капролактама, который под воздействием воды размыкает цикл, образуя ε-аминокапроновую кислоту. В результате реакции поликонденсации эта кислота образует полимер линейного строения:



Капроновое волокно в 2,5 раза прочнее натурального шелка. Из капрона можно получить тончайшую нить: ее длина в 9 км будет весить всего 1 г! Капроновое волокно — ценный материал для производства многих изделий: автомобильного корда, парашютных тканей, канатов, веревок, конвейерных лент и т. д. Это волокно используют для изготовления тканей, ковров, искусственного меха, рыболовных сетей, которые не гниют и не

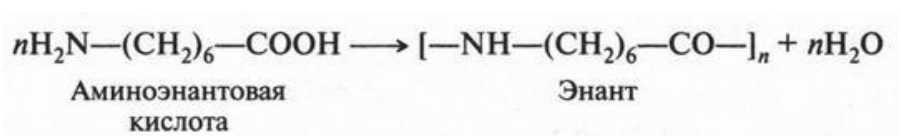
требуют сушки. Из капрона делают чулки и носки, в том числе и безразмерные. Для этого используют эластик — пушистую капроновую пряжу, обладающую повышенной прочностью и очень похожую на натуральную шерсть.

Хорошо известно и другое волокно — *анид (найлон)*. Впервые его получил в 1935 г. У. Карозерс реакцией поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой:



Способ получения анида был запатентован в 1937 г., а уже в начале 1939 г. в г. Сифорде (США) был пущен первый в мире завод по производству этого волокна. Анид выпускают в виде непрерывной нити и штапельного волокна. Волокно анид — «родственник» капрона, но более прочное и эластичное. Оно также устойчиво к действию агрессивных химических веществ. Температура размягчения анида несколько выше, чем у капрона. Анид используют в производстве корда для автомобильных покрышек, прочных лент для тяжелых конвейеров в горнорудной промышленности, сеток бумагоделательных машин, тонкой бумаги, которую почти невозможно разорвать руками. На эту бумагу не действуют влага, лучи солнечного света, микроорганизмы. Ее можно использовать для важных документов, подлежащих вечному хранению, для морских и военных карт. Из анида (найлона) производят товары народного потребления. Интересно, что первые найлоновые чулки появились в США в 1939 г., а найлоновые колготки — в конце 50-х гг. XX века.

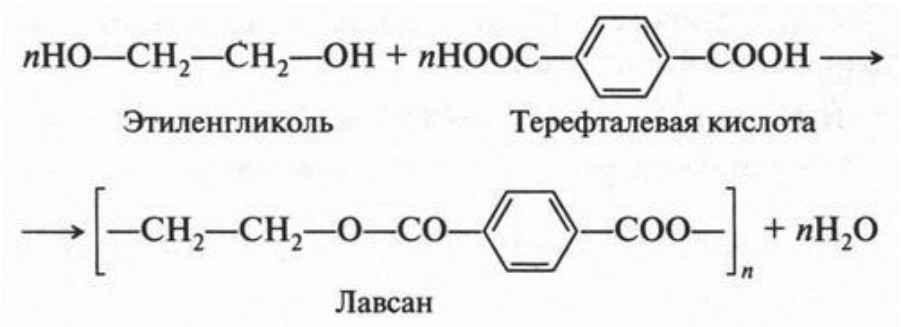
Волокно *энант,* близкое по свойствам к капрону, было синтезировано на основе аминоэнантовой кислоты в 1951-1955 гг. советскими химиками под руководством А. Н. Несмеянова и А. А. Стрепихеева:



Энант не только не уступает капрону, но во многом превосходит его. Он прочнее и намного дешевле естественного

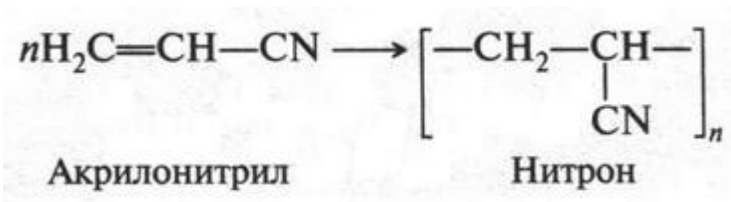
волокна. Нить энанта выдерживает 15 тыс. перегибов — в 5 раз больше, чем капрон.

Из полиэфирных волокон наиболее ценным является *лавсан.* Его впервые получили в Англии в 1941 г., однако в годы войны это открытие было строго засекречено и только в 1947 г. в печати появилось краткое описание взятого на это изобретение патента. С 1949 г. в СССР начались исследования по получению полимера, из которого начали с 1950 г. вырабатывать лавсан. Лавсан получают реакцией поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем:



Лавсан — удивительное волокно. Изделия из него очень устойчивы к сминанию. Костюмы из лавсановой ткани не нужно гладить. Складки на нем не исчезают даже после смачивания. Лавсановое волокно устойчиво к высоким температурам и различным химическим веществам. Оно, правда, уступает полиамидным волокнам по истираемости. Поэтому лавсановое волокно не используют для производства чулочно-носочных изделий. Это волокно не проводит электрический ток, что очень важно для его технического применения. На основе лавсана изготавливают различные ткани и трикотаж для верхней одежды, ковры. Техническая нить лавсана используется в производстве шинного корда и тканей для резинотехнических изделий.

Особо нужно сказать о волокне *нитрон,* которое получают полимеризацией акрилонитрила.



Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна занимают особое

место в производстве синтетических волокон. По внешнему виду такие волокна напоминают натуральную шерсть. Долгое время производство этого волокна сдерживалось отсутствием растворителя, способного перевести полиакрилонитрил в раствор. Производство ПАН-волокон (нитрона) началось после 1942 г., когда был предложен в качестве растворителя диметилформамид. В СССР производство нитрона началось с 1963 г. Волокно выдерживает высокую температуру, не садится и не теряет свежести после стирки. Изделия из нитрона не боятся кислот и щелочей, масел и мазута. ПАН-волокна применяют для производства верхнего трикотажа (джемперов, спортивных костюмов, женских кофт и др.), ковров, меха, различных тканей. Носки и перчатки из нитрона так же теплы и мягки, как и изделия из верблюжьей шерсти, а по прочности превосходят их в 2 раза. Это волокно устойчиво к атмосферным воздействиям и солнечному свету.

Заканчивая разговор о синтетических волокнах, еще раз хочется подчеркнуть их исключительную прочность. Так, нить синтетических волокон капрона, лавсана и анида сечением в 1 мм^2 выдерживает нагрузку от 35 до 80 кг. А теперь сравните: медная проволока того же сечения может выдержать только 38 кг.

Глава 12
Синтетическая «радуга»



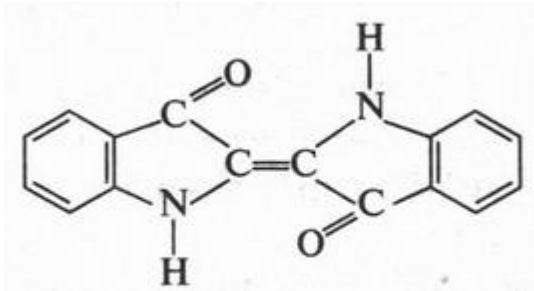
12.1. Из истории красителей

Человек всегда тянулся к красоте. Еще в глубокой древности он пытался красить свою одежду и предметы быта. Ритуальное раскрашивание лица и других частей тела также имеет свою историю. Вначале с этой целью использовались различные минеральные красящие вещества (глины, мел, сажа, соки растений и др.). Затем наступила очередь красителей, которые получали из растений, морских организмов. Это были красители природного происхождения — ализарин, античный пурпур, индиго и др. Процесс получения таких красителей был очень трудоемким и долгим, поэтому они стоили больших денег. Например, чтобы получить около полутора граммов красного пурпура, нужно было переработать 12 тыс. особых морских улиток! Конечно, со временем методы выделения красителей совершенствовались, качество красителей повышалось. Однако человеку приходилось еще долго довольствоваться тем, что давала природа.

Природные красители не могли удовлетворять запросы текстильной промышленности, которая стала интенсивно развиваться в начале XIX в. Причина состояла в том, что красителей было очень мало, а стоимость их была слишком высокой. Поэтому химики делали все возможное, чтобы получать красители синтетическим путем. Они мечтали о таких красителях, которые могли бы спорить с природными и даже превосходить их по расцветке и качеству. Но это была трудная задача.

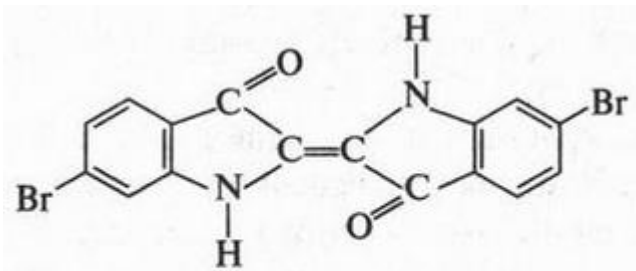
Вначале в химических лабораториях начали делать попытки получать такие красители, которые давала природа. Наиболее известными из них были *индиго* и *ализарин*. Индиго был самым известным красителем XIX в. Его называли «королем красителей» не только за его благородный темно-синий цвет, но и за его почтенный возраст. Ленты, окрашенные индиго, находили на египетских мумиях, погребенных более 4 тыс. лет назад!

В Европе индиго был известен еще в IX в. Его добывали из индигоносного растения — вайды. Стоимость индиго была баснословной. В 1866 г. исследованием строения индиго занялся А. Байер. Восемнадцать лет он трудился над установлением строения этого красителя. Наконец-то победа! В 1883 г. индиго был получен синтетическим путем. Вот его формула.



Индиго синий

Кстати, оказалось, что *красный пурпур* (его называют античным пурпуром) является близким «родственником» индиго. Это — индиго с двумя атомами брома.



Античный пурпур
(красный пурпур)

Пурпур — краситель, которым красили одежды королей и кардиналов. Этот краситель ценился на вес золота.

Однако лабораторный синтез индиго, который осуществил А. Байер, не мог быть внедрен в промышленность из-за высокой стоимости исходных продуктов. Только в 1897 г. немецкому ученому Карлу Хейману удалось получить индиго на основе анилина.

Анилин стал также исходным продуктом для получения первого синтетического красителя — *анилинового пурпура*, который назвали *мовеином* (он по цвету напоминал цветок красной мальвы). Это осуществил английский химик Уильям Генри Перкин (младший) (1838-1907). В 1856 г. он окислил анилин бихроматом калия и получил черный продукт, из которого выделил (правда, с небольшим выходом) пурпурнокрасный краситель. Его очень ценили за яркость окраски. Как и красный пурпур, мовеин был дорогим красителем.

Анилин стал «модным» веществом. Химики начали изучать

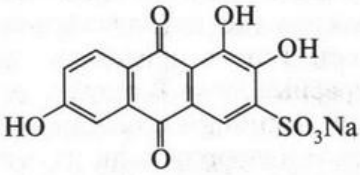
его производные с целью получения красителей. Особенно много сделал в этом отношении А. Гофман. В 1856 г. он получил краситель *«анилиновый красный»,* Этот же краситель получил через три года французский химик Эмануэль Верген и назвал его *фуксином* (из-за красного цвета растения фуксии.

В последующие десятилетия химики открыли ряд других красителей — производных анилина (*«метиловый фиолетовый», «малахитовый зеленый», «анилиновый голубой»* и др.). Таким образом, анилин и красители стали единым понятием.

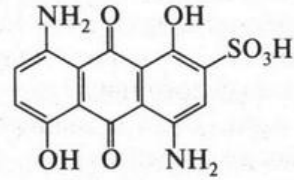
Другой растительный краситель ярко-красного цвета — *ализарин* — добывали из корня марены. Это растение уже в далекой древности было известно в странах Малой Азии и на Кипре. Ализарин использовали египтяне, греки, индусы и римляне. В средние века марену завезли в Европу, и она хорошо прижилась. Самым значительным производителем маренового красителя славился юг Франции. Однако, как мы уже знаем, немецким химикам К. Гребе и К. Либерману удалось осуществить синтез этого красителя.

Таким образом, красный цвет — цвет королей и революций, цвет войн и Красного Креста, цвет праздников — оказался в руках химиков. Синтетический ализарин был намного дешевле природного. Поэтому вскоре выращивание марены было прекращено. Это вызвало крупные волнения среди землевладельцев, которые были связаны с производством этого растения.

Так началась история получения синтетических органических красителей. Правда, не все красители, полученные когда-то синтетическим путем, имеют сейчас такое же значение, как в те далекие времена. Например, важнейший краситель прошлого — индиго — в настоящее время используется мало. Его окраска непрочна при стирке. Однако недавно спрос на этот краситель неожиданно возрос. Это связано с окраской джинсовой ткани. Окрашенный материал при стирке быстро теряет свою первоначальную окраску и приобретает блеклый, но... «модный» вид! Другой краситель — ализарин — в настоящее время также имеет ограниченное применение. Однако широко используют его многочисленные производные.



Кислотный
красный ализариновый



Кислотный
синий антрахиноновый

Сегодня химики-органики располагают тысячами синтетических красителей. Они не только не уступают природным, но и во много раз превосходят их. Если раньше создавали красители только для окраски натуральных тканей, то сейчас получены красители для многих видов синтетических волокон, пластмасс, резинотехнических изделий, кожи, меха, бумаги, древесины и др. Красители используют в полиграфической и лакокрасочной, фармацевтической и пищевой промышленности. Без них не обходятся фото- и кинопромышленность и даже косметика.

12.2. Почему помидор красный, а платье белое?

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо познакомиться с такими понятиями, как «свет» и «цвет», а также с тем, как эти понятия связаны между собой.

Обычный солнечный свет — это поток электромагнитных волн. Как и любая волна (например, волны на воде, возникшие на гладкой и спокойной поверхности озера от брошенного камня), электромагнитная волна также характеризуется длиной. Длина волны — это расстояние между соседними «гребнями» (максимумами) или «впадинами» (минимумами). Длину волны света измеряют в нанометрах (нм). 1 нм = 10^{-9} м.

Солнечный свет, который мы воспринимаем как бесцветный, является смесью потоков различных длин волн. В этом можно убедиться, если пропустить свет через призму. Тогда мы увидим картину разделения света на отдельные потоки, которые на экране будут окрашены в различные цвета (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий и фиолетовый). Это напоминает нам радугу. Конечно, между основными цветами существует много переходных тонов. Но эти семь цветов — главные. Таким образом, волны разной длины воспринимаются глазом как свет разных цветов. Если эти цвета сложить вместе (наложить один на другой), то снова получится белый цвет. Теперь проделаем такой опыт: из белого цвета вычтем, например, красные лучи. В результате такого вычитания оставшиеся лучи света будут восприниматься нами как голубовато-зеленый цвет. Можно поступить и наоборот: если из белого цвета вычесть голубовато-зеленый цвет, то мы увидим красный. Между поглощением света и видимой окраской (цветом) существует такая зависимость:

Поглощаемый свет		Наблюдаемый цвет
Длина волны, нм	Соответствуюший цвет	
400	фиолетовый	зеленовато-желтый
425	голубой	желтый
460	синий	оранжевый
490	сине-зеленый	красный
510	зеленый	пурпурный
530	желто-зеленый	фиолетовый
550	желтый	голубой
590	оранжевый	синий
640	красный	сине-зеленый
730	пурпурный	зеленый

Из этой таблицы видно, что, например, оранжевый и синий цвета при сложении дают белый цвет. То же самое происходит при сложении пурпурного и зеленого цветов. Таким образом, цвета, образующие такие пары, называют *дополнительными цветами.* В таблице представлено десять таких пар.

Вот теперь, пожалуй, можно ответить на вопрос, помещенный в заголовке. Дело в том, что различные тела могут поглощать из падающего белого (солнечного) света только некоторые лучи, а остальные отражают или полностью поглощают. Так, платье кажется белым потому, что оно отражает все падающие на него лучи. Помидор же красный по другой причине: он поглощает только голубовато-зеленые лучи, а все остальные отражает. А вот черный мрамор поглощает весь падающий на него солнечный свет. Иногда же предметы могут казаться серыми. Происходит это потому, что они хотя и поглощают все лучи света, но не полностью.

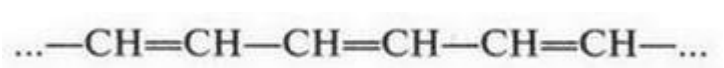
Итак, все сводится к вычитанию лучей света. Такое «вычитание» может проделать любое химическое вещество или его раствор. Так, раствор перманганата калия (марганцовка) окрашен в фиолетовый цвет. Почему? Очень просто: раствор этого вещества поглощает желтые и зеленые лучи, а фиолетовые отражает.

Но почему вещество или его раствор поглощает или отражает определенные лучи света?

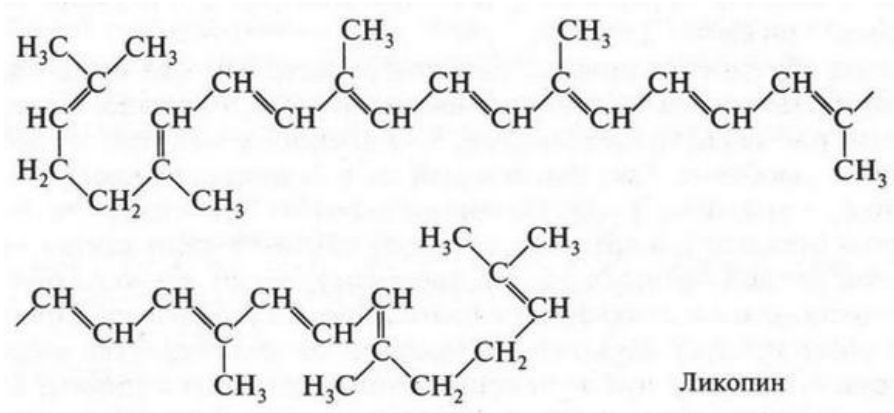
Опять обратимся к природе солнечного света. Мы уже знаем, что он состоит из смеси потоков самых разных длин волн. Но главное в том, что с длиной волны связана ее энергия. Чем длиннее волна, тем меньше ее энергия и наоборот. Так, фиолетовый свет (коротковолновый) богаче энергией, чем красный свет (длинноволновый). Если на органическое вещество (назовем его красителем) падает какой-то поток света с

определенной длиной волны (а значит, энергией!), то возможно взаимодействие световых волн с молекулами этого вещества (красителя). При этом поток света придает электронам молекулы дополнительную энергию. Это приводит к тому, что электроны «возбуждаются» и занимают более высокие энергетические уровни. В результате такой передачи энергии происходит поглощение света. Другими словами, передав свою энергию электронам, поток света (с конкретной энергией) перестал существовать! Но такое поглощение наблюдается не всегда. Чтобы это произошло, необходимо обязательное условие: энергия падающего света должна точно соответствовать разности энергий электрона на нижнем и на верхнем энергетических уровнях. Если такого соответствия нет, то свет молекулой не поглощается. Например, если в молекуле вещества содержатся только σ-электроны (например, в предельных углеводородах), то для их возбуждения и перехода на более высокий энергетический уровень требуется большая энергия, чем та, которой обладает видимый глазом луч. Вот почему соединения, содержащие только σ-электроны (метан, этиловый спирт и др.), всегда бесцветны для человеческого глаза. В то же время π-электроны легче «раскачать», они легко «возбуждаются». Поэтому молекулы с такими электронами могут легко поглощать энергию видимого света (длины волн от 400 до 760 нм). Но это вовсе не означает, что все вещества, содержащие в своих молекулах π-электроны, обязательно окрашены. Для этого нужны определенные условия. Какие же?

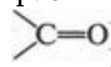
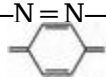
Поглощение света молекулой связано с числом ее подвижных (т. е. легко «возбуждаемых»!) π-электронов. Такие электроны содержатся в молекулах, имеющих систему сопряженных связей.



Чем длиннее цепь сопряжения, тем больше π-электронов и тем легче они «возбуждаются». Следовательно, молекула с таким строением способна поглощать лучи света, видимого нашим глазом. Вот так и появляется окраска. Посмотрите, какое строение имеет молекула *ликопина* — соединения, которое придает помидору красную окраску.



Как видно из формулы молекулы ликопина, в ней содержится одиннадцать сопряженных двойных связей!

Однако вызывать появление окраски могут не только сопряженные двойные связи. Причиной окраски могут быть азогруппа —N=N—, карбонильная группа  , хиноидная группировка  и др. Такие группы атомов называются *хромофорами* (от греч. *chroma* — цвет и *phoros* — несущий). Но вещества, содержащие в молекулах хромофорные группы, хотя и окрашены, но все же не являются красителями, т. е. они не могут окрашивать предметы. Чтобы вещество стало красителем, в его молекулу необходимо ввести другие группы атомов: —OH, —NH_2, —$N(CH_3)_2$, —SO_3H. Их называют *ауксохромами* (от греч. *аихапо* — увеличиваю). Роль ауксохромов — увеличить подвижность я-электронов (при поглощении молекулой энергии света) по цепи сопряженных связей. Если все эти группы (хромофоры и ауксохромы) присутствуют в молекуле, то вещество становится красителем.

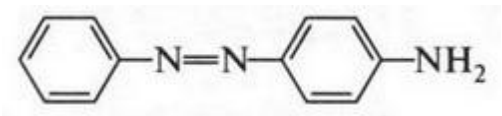


12.3. Богаче радуги

Органических красителей, полученных синтетическим путем, настолько много, что одно их перечисление заняло бы отдельную книгу. Поэтому мы расскажем только о некоторых из них.

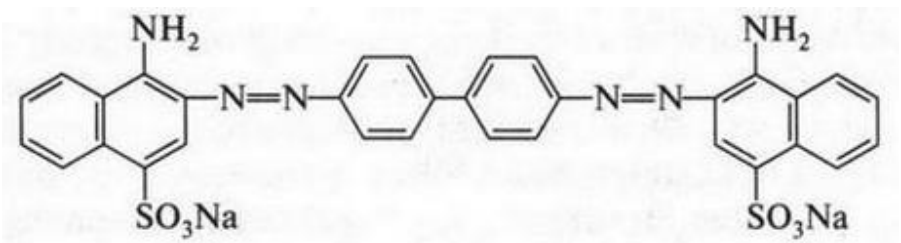
Самый многочисленный класс органических красителей — *азокрасители.* Их молекулы содержат одну или две азогруппы — N=N—, связанные с различными производными бензола или нафталина.

Самый простой по строению и самый первый азокраситель — аминоазобензол *(«анилиновый желтый»).*

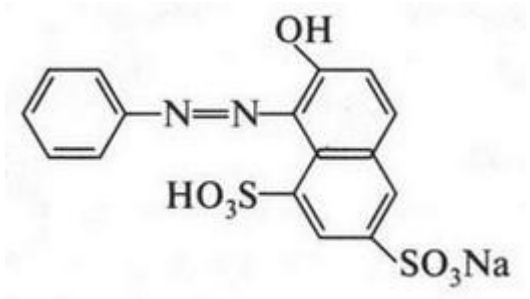


Он был получен в 1859 г., а через два года был выпущен на рынок.

В 1884 г. синтезировали другой азокраситель, который назвали прямым (хлопчатобумажные и полушерстяные ткани при крашении погружают в водный раствор красителя). Он имеет довольно сложную формулу (две азогруппы) и известен под названием *«конго красный».*

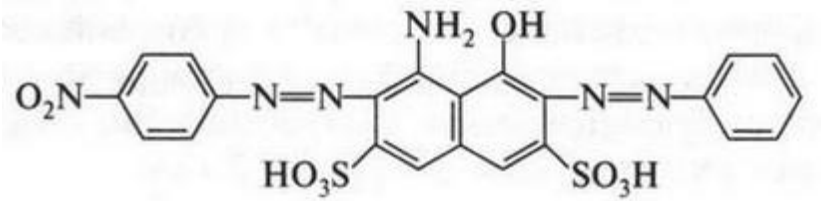


А вот формула красителя для окраски шерсти и полиамидных волокон — *«кислотный оранжевый светопрочный».*



Краситель окрашивает ткани в оранжевый цвет.

Типичным азокрасителем является также *«кислотный сине-черный»,* хорошо красящий шерсть, кожу и войлок.



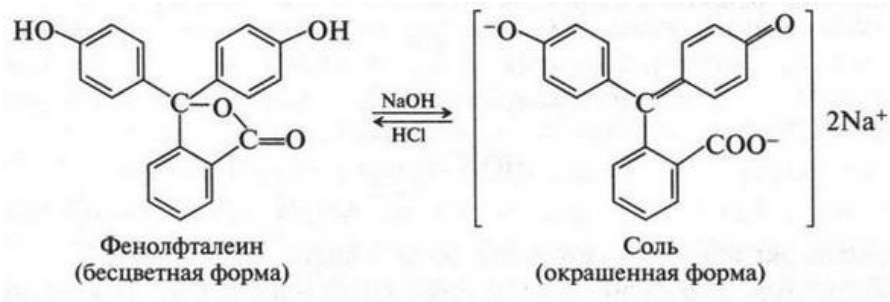
Главным представителем другого класса красителей — *индигоидных* — является *индиго синий.* С ним мы уже встречались. Это темно-синий порошок, нерастворимый в воде и обычных органических растворителях. Перед крашением его восстанавливают в бесцветное соединение — *индиго белый*, которое растворяется в щелочных растворах.



Ткань замачивают в этом растворе, а затем, вынув из ванны, вывешивают на воздухе. Белый индиго окисляется кислородом воздуха, превращаясь снова в синий индиго, но уже в порах волокна.

Существуют и другие классы органических красителей. Например, *трифенилметановые красители*, к которым относится *фенолфталеин* — индикатор на щелочь. Фенолфталеин — бесцветное соединение, но если к его спиртовому раствору добавить немного щелочи, то появляется малиновое

окрашивание. Это связано с внутримолекулярной перестройкой молекулы.



Фенолфталеин
(бесцветная форма)

Соль
(окрашенная форма)

В одном из бензольных колец возникает *«хиноидная»* структура. Окрашенная форма является солью, молекула которой состоит из большого аниона и маленького катиона. Если к раствору этой соли добавить кислоту, то снова образуется бесцветный раствор. Вот почему фенолфталеин используют в качестве индикатора на щелочь.

Вот еще один представитель трифенилметановых красителей — *«кристаллический фиолетовый»*.



Соль
(окрашенная форма)

Основу красителя составляет трифенилметан. В его молекуле также содержится хиноидная структура. Этот краситель используют для изготовления специальных карандашей («химических»), фиолетовых чернил, бумаги для копирования, штемпельной краски и паст для шариковых ручек. При пользовании «химическим» карандашом нужно быть осторожным: краситель ядовит.

Ранее мы знакомились с красителями *антрахинонового* ряда.

Помните ализарин? Но если этот краситель сейчас используется мало, то его амино- и гидроксипроизводные часто применяют для окраски тканей.

Существуют и другие классы органических красителей. Все они получены синтетическим путем. Эти красители дают такую богатую цветную палитру, что перед ней даже самая яркая и красивая радуга кажется бледной и невыразительной.

Глава 13
ПАВ — что это такое?



13.1. «Частокол» на воде

Стиркой и мытьем занимались еще в глубокой древности. Более чем за две тысячи лет до нашей эры в городах Римской империи существовали превосходно оборудованные бани с бассейнами для плавания. В этих банях для мытья тела использовали отруби, соки растений и некоторые сорта моющих глин.

Впервые о получении мыла из жира и золы упоминается в трудах римского врача Галена (ок. 130-200 н. э.). Промышленное производство мыла в отдельных европейских странах возникло, по-видимому, в XIX в. В это время мыло уже варили в Германии и во Франции. Позже мыловарение стало развиваться в Англии. В 1400 г. исключительной славой пользовалось «венецкое» мыло (из Венеции).

В XIII в. мыловарение на Руси уже существовало как вполне развитый промысел (например, в Поволжье). Более того, мыло стало даже предметом вывоза в другие страны.

Мы знаем, что мыла — это соли высших карбоновых кислот. Обычное мыло, которым мы умываемся, представляет собой смесь натриевых солей пальмитиновой и стеариновой кислот:

$$C_{15}H_{31}—COONa$$

$$C_{17}H_{35}—COONa$$

Эти мыл*а* — твердые вещества. Но бывают и жидкие мыл*а* — калиевые («зеленое» мыло).

Известно, что мыла обладают *поверхностной активностью* — они снижают *поверхностное натяжение воды.* Мы уже говорили об этом раньше. Теперь подробнее расскажем об этом интересном явлении, с которым знакомы, наверное, многие. Например, если стакан осторожно наполнить водой полностью, то ее уровень может подняться выше края стакана, образуя выпуклость, заметную глазом. Этот избыток воды удерживается особой водяной пленкой, не позволяющей жидкости стечь вниз. Кстати, эта пленка позволяет некоторым насекомым свободно передвигаться по спокойной поверхности озера. Как же возникает такая пленка?

Представим молекулу воды, окруженную другими молекулами. Находясь в тесном контакте с ними, молекула испытывает на себе их воздействие. Поскольку такое воздействие

одинаково со всех сторон, то все силы, действующие на «нашу» молекулу, взаимно уравновешиваются. Но вот молекула оказалась на поверхности воды (на границе раздела вода — воздух). Теперь она испытывает воздействие только с трех сторон: с боков и снизу, а сверху — нет. При этом силы, которые действуют на молекулу из глубины, будут преобладать. Эти силы тянут молекулу в одном направлении — вниз (рис. 29). Вот почему молекула притягивается к воде — происходит образование поверхностной пленки. Что же касается сил «влево-вправо», то они взаимно компенсируются. Эта пленка обладает относительной прочностью. Помните стакан, наполненный выше краев водой? С помощью двух ниток осторожно положите швейную иглу на поверхность воды. Если с первой попытки это не удастся, то попробуйте еще раз. И вы убедитесь, что иголка будет плавать на поверхности благодаря водяной пленке.

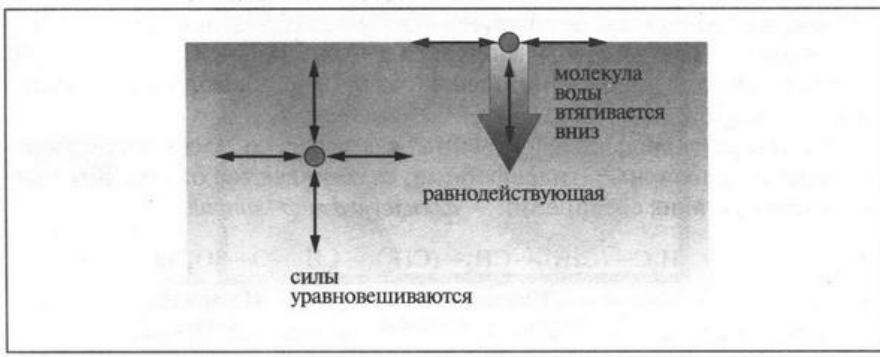


Рис. 29. Молекулы воды втягиваются внутрь водяной массы — происходит образование поверхностной пленки

Итак, мыло снижает поверхностное натяжение воды. Однако у обычных мыл имеются существенные недостатки. Они плохо моют, как вы знаете, в жесткой воде. Соли кальция и магния, которые присутствуют в этой воде, за счет обменной реакции образуют нерастворимые в воде кальциевые и магниевые мыла. Кроме того, мыла в воде гидролизуются (омыляются) с образованием щелочи:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + NaOH.$$

Эта щелочь оказывает вредное действие на некоторые ткани (шерсть, шелк и др.).

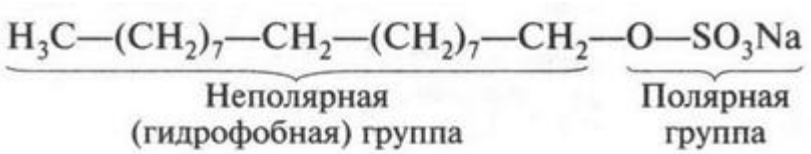
Есть еще один существенный недостаток. Он связан с расходом огромного количества ценных пищевых жиров

(животных и растительных). Правда, сейчас для получения мыла используют высшие карбоновые кислоты, которые получают окислением алканов. Кислоты нейтрализуют щелочью, и полученную соль используют для производства туалетного и хозяйственного мыла (цифры «60» и «72» на кусках мыла означают процент содержания в нем натриевых солей высших кислот).

В последние десятилетия использование мыла для стирки тканей, очистки стеклянных, керамических, деревянных, металлических и полимерных изделий резко сократилось в связи с появлением *синтетических моющих средств (СМС),* которые называют также *детергентами.* Эти вещества известны еще с 1907 г. (но с биологическими добавками они появились в 1967 г.).

Основу всех синтетических моющих средств составляют *поверхностно-активные вещества (ПАВ),* которые, как и мыло, снижают поверхностное натяжение воды. ПАВ — это органические соединения, в молекулах которых содержатся одновременно две противоположные по свойствам группы. Одна из них — полярная (—COOH, —COONa, —SO_3H, —SO_3Na и др.), другая — неполярная (различные углеводородные радикалы C_{12}—C_{18}).

Полярные (гидрофильные) группы, как известно, легко растворяются в воде, а неполярные (гидрофобные) отталкиваются от нее. Вот пример одного из таких соединений — *алкилсульфата натрия.*



Поэтому молекулы ПАВ на пограничной поверхности (на границе вода — воздух, вода — масло, вода — уголь и т. д.) располагаются в определенном порядке: гидрофильные группы направлены в воду, а гидрофобные выталкиваются из нее (см. рис. 24). В результате вся поверхность воды покрыта своеобразным «частоколом» из молекул ПАВ. Такой «частокол» очень тонкий (всего 0,1 нм). Но благодаря ему водная поверхность обладает более низкой энергией, чем поверхность чистой воды. Помните о плавающей швейной игле на поверхности воды? Стальная игла удерживается на водяной пленке и не тонет благодаря поверхностному натяжению. Но стоит осторожно добавить к воде какое-нибудь поверхностно-активное вещество (например, мыльный раствор), как игла сразу же упадет на дно

стакана. Следовательно, понижение поверхностного натяжения способствует быстрому и полному смачиванию различных предметов. Поскольку поверхностное натяжение воды сильно затрудняет процесс мытья и стирки, то главная задача всех ПАВ — понизить это натяжение.

Процесс удаления загрязнений с поверхности предмета (например, ткани) происходит, как это показано на рисунке 30. Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности ткани и на загрязняющих ее частицах (жировые пятна, сажа и др.) и проникают в зазоры между ними. Полностью покрытая такими молекулами частица отделяется от поверхности ткани и в виде эмульсии или суспензии уходит в раствор. ПАВ — хорошие пенообразователи и стабилизаторы эмульсии. Пене также принадлежит важная роль: загрязняющие частицы, прилипшие к ее пузырькам, удаляются вместе с ней из моющего раствора.

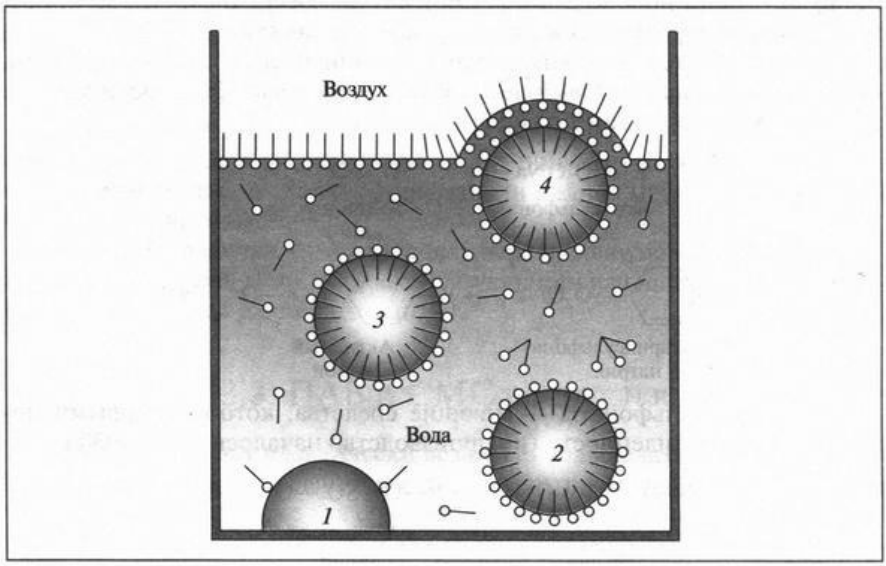


Рис. 30. Схема моющего действия ПАВ: *1* — прилипшая к поверхности частица (например, жир); *2* — распределение молекул ПАВ на этой частице; *3* — отрыв частицы от поверхности и переход ее в моющий раствор; *4* — вынос частицы на поверхность раствора

13.2. Какими бывают ПАВ?

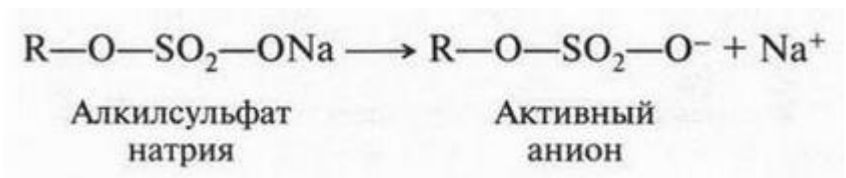
В настоящее время известно много различных ПАВ, входящих в состав синтетических моющих средств (СМС).

По характеру гидрофильных и гидрофобных групп все ПАВ можно разделить на три класса: *анионоактивные, катионоактивные* и *неионогенные.*

Анионоактивные моющие вещества при растворении в воде диссоциируют на длинноцепочечные анионы (они обеспечивают поверхностную активность раствора) и катионы, которые влияют на растворимость этих веществ в воде. К таким соединениям относятся *алкилсульфонаты, алкиларилсулъфонаты (сульфонолы)* и *алкилсульфаты.* Эти соединения и процесс их диссоциации можно показать так:



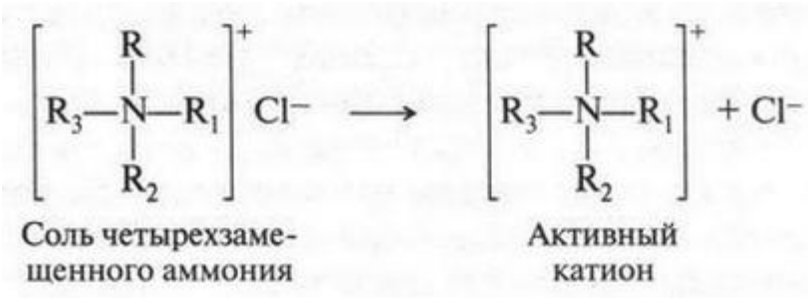
Алкиларилсульфонаты — моющие средства, которые первыми появились в промышленности (их производство началось еще в 1930 г.).



Анионоактивные моющие соединения составляют самую большую по численности группу синтетических моющих веществ. По практической значимости они также стоят на первом месте.

Катионоактивные моющие вещества при растворении в воде также диссоциируют на ионы, но носителем поверхностно-активных свойств является большой катион. В основном это соли

высших аминов, соли четырехзамещенного аммония и другие подобные соединения:



R — углеводородный радикал, содержащий 12-18 углеродных атомов, а R_1, R_2, R_3 — короткие алифатические радикалы (метил, этил).

Катионоактивные синтетические моющие вещества применяются значительно меньше, чем анионоактивные.

Неионогенные моющие вещества в водных растворах не диссоциируют на ионы, но их поверхностная активность создается самими электронейтральными молекулами, содержащими гидрофильные функциональные группы, например алкилполиэтиленгликоль.

$$R—(CH_2—CH_2—O—)_n—CH_2—CH_2OH$$

Преимущество неионогенных ПАВ состоит в том, что они не образуют обильной пены и поэтому удобны для применения в стиральных машинах. Эти ПАВ в последние годы заняли видное место в химии и технологии моющих веществ.

Все СМС, в состав которых входят перечисленные выше ПАВ, хорошо моют в жесткой воде, так как образующиеся кальциевые или магниевые соли являются растворимыми.

13.3. ПАВ и СМС вокруг нас

ПАВ применяют практически везде. Но больше всего их используют в текстильной промышленности для мойки поступающей на фабрики пряжи и шерсти, а также для очистки готовой продукции. ПАВ также необходимы при крашении ткани для равномерного распределения красителя в ее порах.

ПАВ применяют при изготовлении и обработке светочувствительных материалов (фото- и кинопленки, фотобумаги) для достижения равномерного нанесения светочувствительной эмульсии.

Не обходится без ПАВ и строительное дело. Их применяют в качестве добавок в цементы и цементные растворы для улучшения их свойств. В этом случае повышается прочность и долговечность отвердевших бетонов, улучшается их морозостойкость.

При приготовлении эмульсий ядохимикатов для уничтожения сельскохозяйственных вредителей также используют ПАВ. Их вносят в почву для улучшения ее структуры, уменьшения эрозии, лучшего проникновения и сохранения влаги.

Не отстает и фармацевтическая промышленность. Она применяет ПАВ в производстве многих лекарственных препаратов. ПАВ незаменимы при получении разнообразных косметических средств (кремов, мазей, лосьонов, зубных паст и т. д.).

Без ПАВ не могут обойтись даже... пожарные. В противопожарные пены для повышения их устойчивости добавляют катионоактивные ПАВ.

Однако основное количество ПАВ идет на получение синтетических моющих средств (СМС). Что представляют собой эти вещества?

СМС — это композиции, в состав которых кроме ПАВ (15-20%) входят различные добавки — органические и неорганические. Роль этих добавок различна. Одни из них усиливают действие ПАВ, другие препятствуют повторному оседанию загрязнений на ткань из раствора, третьи — дезинфицируют и отбеливают ткань (для этого добавляют перборат натрия $Na_2BO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$), четвертые придают ткани приятный запах, пятые повышают пенообразование и смягчают воду и т. д. Удачное сочетание таких добавок позволяет получать СМС с хорошими свойствами.

В настоящее время известно много отечественных и импортных СМС, используемых в быту и в технике. Вам хорошо

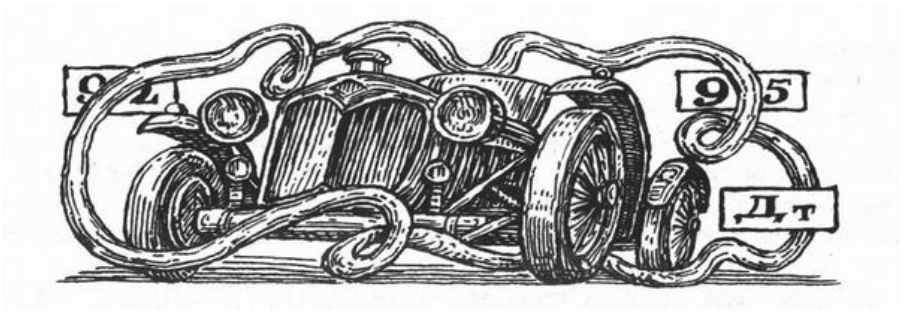
известны различные шампуни со звучными названиями на красочных этикетках. Однако нужно помнить о том, что, как бы ни различались эти этикетки и названия, рекламные проспекты и ролики по телевидению, основными составляющими всех СМС являются практически одни и те же компоненты. Разница — в дозировке или незначительном добавлении тех или иных веществ, которые, кстати, не всегда идут на пользу. Проведенные исследования показали, что отечественные СМС ни в чем не уступают импортным, а часто даже превосходят их.

Трудно перечислить все отрасли промышленности, в которых СМС стали незаменимыми. Кроме использования в быту, их применяют для очистки автомобилей и самолетов, сельскохозяйственной техники, танкеров и нефтехранилищ, станков и огромных химических реакторов. Для этого используют СМС, в состав которых входят самые дешевые ПАВ.

К сожалению, многие ПАВ, входящие в состав моющих средств, трудно поддаются биологическому разложению. Поступая со сточными водами в реки и озера, они загрязняют окружающую среду. В результате образуются «горы» пены в канализационных трубах, а также в водоемах, куда попадают промышленные и бытовые стоки. Использование таких СМС приводит к гибели всех живых обитателей в воде.

Почему раствор мыла, попадая в водоем, быстро разлагается, а некоторые ПАВ — нет? Дело в том, что мыл*а*, полученные из жиров, содержат неразветвленные углеводородные цепи, которые разрушаются бактериями. В то же время в состав некоторых СМС входят алкил сульфаты или алкилсульфонаты с разветвленными углеводородными цепями. Цепи таких соединений бактерии «переварить» не могут. Поэтому при создании новых ПАВ необходимо учитывать не только их моющую способность, но и способность к биологическому распаду — уничтожению некоторыми видами микроорганизмов.

Глава 14
Источники богатства



14.1. «Черное золото»

Нефть — чудесный дар природы. Человек познакомился с нефтью еще за 5-6 тыс. лет до н. э. Наиболее древние промыслы нефти известны на берегах Евфрата, в Керчи, в китайской провинции Сычуань. За 4 тыс. лет до н. э. древним шумерам, населявшим территорию между Тигром и Евфратом, был известен нефтяной битум, который они использовали как вяжущее и уплотняющее средство. Шумеры возводили свои постройки из кирпича, который изготовляли из смеси песка, глины или гравия и битума (около 35%). Они знали также о горючести нефти, называли ее «светящейся водой» и использовали в светильниках. Применяли нефть и для лекарственных целей. В Древнем Египте нефть использовали для бальзамирования трупов. Греки и римляне применяли нефть и для военных целей. Так, был изобретен грозный вид оружия — «греческий огонь». Правда, историки так и не установили, кому же принадлежит секрет приготовления этого «огня». Его тайна охранялась очень строго. Долго оставался неизвестным состав горючего вещества. Только в XI в. его смогли разгадать арабские алхимики. Оказалось, что в состав «греческого огня» входила нефть с добавками серы и селитры.

В древности нефть добывали довольно примитивным способом. Для этого рыли ямы или канавы, в которые из почвы просачивалась нефть. Кстати, современный термин «нефть» произошел от слова «нафата», что означает «просачиваться». Но не исключено, что слово «нефть» связано с греческим словом «нафта» — горная смола. Так, в латинских странах нефть называют петролиумом, что означает «каменное (горное) масло». Собранную нефть обычно не обрабатывали, а использовали такой, какой получали. Только в 1745 г. в России был пущен первый нефтеочистительный завод на реке Ухте. История сохранила даже имя его основателя — Федор Прядунов. На этом примитивном заводе нефть очищали от воды и почвы. Но спустя 78 лет (в 1823 г.) недалеко от Моздока был построен нефтеперерабатывающий завод, на котором из нефти получали керосин (от греч. *керос* — воск). Это осуществили братья Дубинины (Василий, Макар и Герасим). В то время керосин называли фотогеном (от греч. *фотос* — свет и *геннас* — рождаю). Дубинины на 7 лет опередили немецкого ученого Рейхенбаха и на целое десятилетие — американца Салимана.

Только в 1833 г. такой же завод был построен в Америке.

Несколько лет тому назад в Моздоке была открыта памятная

плита с изображением братьев Дубининых, их установки и надписью, что здесь «в 1823 г. был построен первый в мире нефтеперегонный завод».

Позже на нефтеперерабатывающих заводах стали осуществлять прямую перегонку нефти, получая при этом четыре фракции: бензин, керосин, дизельное и котельное топливо, а также смазочные масла и парафин. Остатками, которые загрязняли котлы, были пек и асфальтоподобные продукты.

Таким образом, при простой перегонке нефть разделяется на отдельные компоненты, которые отличаются друг от друга температурами кипения. Разделить же нефть на все компоненты, входящие в нее (а их огромное число), невозможно, так как разница в кипении между некоторыми фракциями незначительна.

Изучением нефти и продуктов ее переработки занимались многие ученые мира, но особую роль в этом сыграли русские ученые. Всех интересовал вопрос: как возникла нефть? Появились две теории — органическая и неорганическая. Согласно первой теории нефть возникла из органического сырья, т. е. из остатков некогда населявших планету растений и животных. Эта теория находит свое подтверждение в том, что в нефти обнаружены некоторые азотистые органические вещества, являющиеся, вероятно, продуктами распада природных веществ, присутствующих в тканях растений. Согласно второй теории нефть образовалась в результате действия воды в толщах земного шара на раскаленные карбиды металлов (соединения металлов с углеродом). В результате этого под влиянием высокой температуры и давления могли образоваться различные углеводороды. Эту теорию поддерживал Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907). Этот выдающийся русский химик особенно много сделал для развития нефтехимии и нефтяной промышленности в России.

Бурение нефтяных скважин началось с 1859 г. Горный инженер Г. Д. Романовский для бурения использовал даже паровую машину. Первая в мире нефтяная скважина была заложена в 1864 г. на Кубани, а в 1868 г. на реке Ухте. Спустя 3 года началось широкое применение бурения нефтяных скважин в России. Однако, несмотря на это, основным продуктом, используемым при переработке нефти, был все же керосин. Его применяли для заправки осветительных ламп. Получаемый при перегонке нефти бензин либо сжигали, либо сливали в реки (вот уже когда возникали проблемы с экологией!). Д. И. Менделеев доказывал, что получать и использовать из нефти только керосин — слишком расточительно. Из нефти, по мнению ученого, можно получать гораздо больше ценных продуктов. По инициативе Д. И.

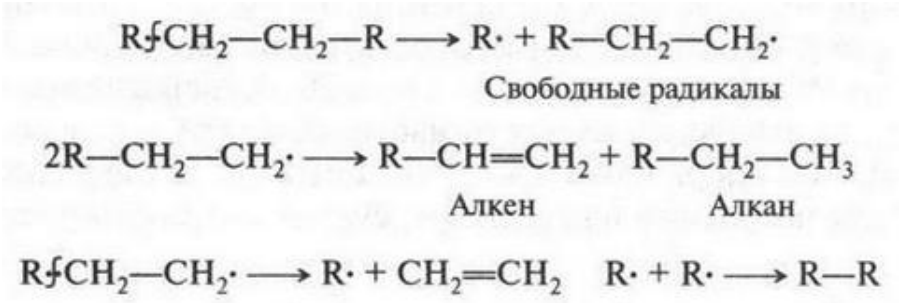
Менделеева под г. Ярославлем в 1879 г. был построен Константиновский нефтеперерабатывающий завод (в 1934 г. ему было присвоено имя Д. И. Менделеева), на котором получали не только керосин, но и смазочные масла, а также более десяти видов других нефтепродуктов.

В 1875 г. А. А. Летний установил, что при температуре свыше 300 °С тяжелые нефтяные остатки (после перегонки нефти) частично разлагаются на более легкие продукты — бензин, керосин и газы.

Изучением нефти занималась также одна из первых русских женщин-химиков — Юлия Всеволодовна Лермонтова (1847-1919), дальняя родственница великого поэта.

Если при переработке нефти самым ценным продуктом оставался все же керосин, то с бензином не знали, что и делать. Но времена менялись. В 1860 г. был изобретен двигатель внутреннего сгорания, который в качестве горючего мог использовать только бензин. Число автомобилей, хотя и медленно, начало расти. Вот тогда и появился спрос на бензин. Более того, бензина стало не хватать! Но возникла другая проблема: бензин, получаемый из нефти путем простой перегонки, оказался мало пригодным для двигателей внутреннего сгорания. Нужно было срочно решать эту проблему. Продолжая работы А. А. Летнего, выдающийся русский изобретатель Владимир Григорьевич Шухов (1853-1939) в 1891 г. открыл новый метод получения бензина из высококипящих фракций нефти. Такой процесс был назван *крекингом* (от англ. *to crack* — расщеплять). Однако царское правительство не спешило с внедрением этого изобретения. Поэтому первые установки крекинга нефтепродуктов в нашей стране были построены только в советское время.

Если прямая перегонка нефти — физический процесс (он не изменяет строение молекул углеводородов нефти), то крекинг нефтепродуктов — процесс химический. При нагревании высококипящих фракций нефти до высоких температур без доступа воздуха происходит расщепление молекул, содержащих значительное число атомов углерода, на меньшие. При этом образуются как предельные, так и непредельные углеводороды. Если при крекинге процесс проводят только при высокой температуре (без катализатора), то это — термический крекинг. Он имеет цепной радикальный механизм.



Полученные при этом углеводороды также участвуют в процессе крекинга, разлагаясь на углеводороды с еще более короткими углеродными цепями. Место разрыва углеродной цепи определяется температурой и давлением. С повышением температуры разрыв происходит ближе к краю цепи с образованием устойчивых углеводородов с короткими цепями. С повышением давления цепь разрывается ближе к середине.

Если же при крекинге используют катализатор (например, SiO_2 или Al_2O_3), то это каталитический крекинг, который имеет, скорее всего, ионный характер.

Несмотря на разнообразные варианты процесса крекинга, происходит практически одно и то же: высококипящие составные части нефти расщепляются до более легкокипящих соединений. Жидкие и газообразные продукты крекинга разделяют на специальных установках — *ректификационных колоннах*. Наиболее ценная жидкая фракция — бензиновая.

При крекинге фракций нефти образуется огромное количество газообразных продуктов расщепления — газов крекинга. Это — этилен, пропилен, изобутилен и др. — реакционноспособные соединения, которые путем химических превращений могут быть переработаны в ценные продукты (СМС, спирты, горючее, хлороформ, пластмассы, душистые вещества, синтетические волокна, каучуки и др.).

В настоящее время около 90% всех органических соединений получают из нефти. В то же время использование углеводородного сырья для химической переработки достигает во всем мире всего 4-5% от добычи нефти! Не правда ли, пародоксальная ситуация... Поэтому задача сегодняшнего дня — более полное использование нефти для получения химических продуктов.

И все же хорошо известно, что нефть и газ — наиболее эффективные и удобные в наше время виды топлива. Более 90% добытых нефти и газа сжигаются в промышленных топках и двигателях машин. Разумно ли это? «Нефть — не топливо. Топить можно и ассигнациями...» — так образно подчеркнул Д. И.

Менделеев ценность нефти как источника химического сырья. К этой мысли химики возвращаются и сейчас. Американский ученый Ральф Лэпп повторил слова Д. И. Менделеева: «Я считаю варварством сжигание уникального наследия Земли — углеводородов — в форме нефти и природного газа. Сжигание этих молекулярных структур только для получения тепла следует считать преступлением».

14.2. «Пища» для моторов

И все же нефть сжигают. Потому что без автомобильного, авиационного, железнодорожного и других видов транспорта трудно представить жизнь современных людей. Количество автомобилей в мире постоянно растет и уже приближается к миллиардному рубежу. Самолетов в мире меньше, но вполне достаточно, чтобы быстро и с комфортом добраться до любого материка или государства. А кто может точно сказать, сколько в мире тракторов, самосвалов, мотоциклов и мопедов? Сколько тепловозов, морских и речных судов? Кроме этого, современная армия опирается прежде всего на моторы. Вся эта гигантская движущаяся, летающая и плавающая армада нуждается в огромном количестве горючего — бензина, керосина, дизтоплива.

О бензине знают все. Бензин состоит из десятков жидких углеводородов, содержащих в молекуле от 5 до 12 углеродных атомов. Это в основном изомеры пентана, гексана, гептана и октана. Так как бензин — смесь углеводородов, то он не имеет определенной точки кипения. Кипение происходит в интервале от 40 до 195 ˚С.

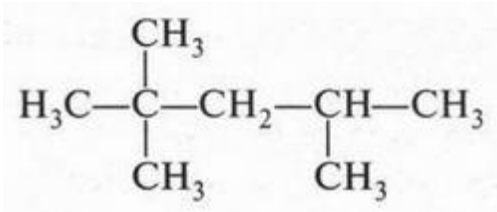
Бензин — основное топливо для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания (этот двигатель изобрел француз Этьен Ленуар в 1860 г.). От качества бензина зависит работа двигателя, его долговечность, скорость движения автомобиля.

Как работает карбюраторный двигатель внутреннего сгорания?

Смесь паров бензина с воздухом сжимается поршнем в цилиндре. Сжатая смесь поджигается электрической искрой от запальной свечи и сгорает с образованием CO_2, CO и воды. Образовавшиеся газы двигают поршень, совершая работу. Чем сильнее сжимается смесь паров бензина и воздуха в цилиндре, тем больше мощность двигателя. Однако бывает так, что смеси некоторых углеводородов, входящих в состав бензина, сгорают еще до достижения максимального сжатия. Происходит это не от электрической искры, а от высокой температуры в цилиндре. Взрывообразное сгорание порождает волну, которая с огромной скоростью ударяет о поршень, о чем свидетельствует характерный стук в двигателе. Такое взрывное сгорание, называемое *детонацией*, приводит к преждевременному износу двигателя.

Оказалось, что детонацию вызывают углеводороды нормального (неразветвленного) строения, а углеводороды с разветвленной углеродной цепью, а также непредельные и особенно ароматические углеводороды сгорают без детонации.

Антидетонационные свойства углеводородов и их смесей выражают *октановым числом.* Чем выше это число, тем выше стойкость углеводородов к детонации и тем выше качество бензина. Для наиболее устойчивого к детонации изооктана (2,2,4-триметилпентана)



октановое число приняли за 100, а для *н*-гептана, который обладает сильно выраженной склонностью к детонации, октановое число приравняли к 0. Смешивая изооктан и *н*-гептан, можно получать промежуточные октановые числа. Например, бензин с октановым числом 90 обладает такими же антидетонационными свойствами, как смесь из 90% изооктана и 10% *н*-гептана. Чем выше октановое число, тем более высокими антидетонационными свойствами обладает бензин.

Бензин, получаемый из нефти путем простой перегонки, содержит много углеводородов нормального строения, поэтому, как уже говорилось, обладает низким октановым числом (50-60). Такой бензин не может служить горючим для двигателей современных автомобилей. Для повышения октанового числа поступают так: или в горючее вводят добавки, которые регулируют процесс сгорания бензина (или обладают высоким октановым числом), или подвергают бензин различным химическим воздействиям. В качестве добавок могут служить различные антидетонаторы, например, марганецорганическое соединение $C_5H_5Mn(CO)_3$. Еще совсем недавно с этой целью широко использовали тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, незначительное количество которого (0,05%), добавленное к горючему, повышало его октановое число. Но тетраэтилсвинец оказался очень ядовитым соединением. Сейчас «этилированный бензин» (бензин, к которому добавляли тетраэтилсвинец) не используется. Увеличить октановое число бензина можно добавлением в него изооктана, бензола, этилового спирта и некоторых других веществ.

Бензин с более высоким октановым числом получается при крекинге. В зависимости от типа крекинга это число составляет 70-80. Следует отметить, что применение каталитического крекинга (по сравнению с термическим) позволяет повысить

октановое число бензина приблизительно на 10 единиц. Качество бензина можно улучшить также *риформингом.* Риформинг похож на процесс крекинга. Его проводят в паровой фазе под давлением и при нагревании в присутствии катализаторов. При этом молекулы с неразветвленной цепью углеродных атомов превращаются в разветвленные или образуются ароматические соединения. Особая заслуга в решении вопросов ароматизации нефти принадлежит знаменитому химику-органику Н. Д. Зелинскому.

В 1897 г. немецкий инженер Рудольф Дизель изобрел двигатель внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия. В цилиндрах этих двигателей происходит быстрое сжатие воздуха до высоких давлений. Дизельные двигатели установлены на судах, тепловозах, грузовых автомобилях, тракторах и дизельных электростанциях. Для дизельного двигателя необходимо другое горючее, которое назвали дизельным топливом. Это топливо отличается от бензина по числу углеродных атомов (15-20) и кипит при температуре 180-360 ˚С.

С появлением реактивной авиации произошло второе «рождение» керосина. Издавна он исправно выполнял свою роль. Без него не обходились бытовые осветительные и нагревательные приборы. Еще сейчас можно кое-где встретить старые керосинки, керогазы и примусы. Правда, они уже отслужили свой век. На смену им пришло электричество и газ. А на смену винтовой авиации пришла авиация реактивная. Это произошло в начале 50-х гг. XX в. Реактивная авиация — основной потребитель керосина. Для реактивных самолетов бензин непригоден. Почему?

Керосин кипит в интервале 200-300 ˚С, а бензин — при 40-195 ˚С. Если бы реактивные самолеты использовали бензин, то высота их полета была бы значительно ниже. Известно, что атмосферное давление падает при подъеме. Поэтому потребовалась бы сверхтщательная герметизация топливных баков и всей топливной системы в самолете. Это, в свою очередь, увеличило бы его массу и усложнило конструкцию. Кроме того, при увеличении скорости самолета топливо в баках заметно нагревается. Чем выше скорость, тем выше температура. Например, при скорости самолета даже ниже скорости звука топливо в топливных насосах и топливомасляном радиаторе нагревается до 100-120 ˚С. Если же скорость самолета выше скорости звука, то приходится учитывать и трение самолета о воздух. Например, при скорости 2300 км/ч топливо разогревается до 180 ˚С! В этих условиях бензин начал бы кипеть, а керосин — нет. Поэтому для реактивных самолетов керосин стал основным видом топлива. Это важно еще и потому, что керосин дешевле, а

реактивные самолеты расходуют топливо в огромных количествах. Так, самолет Ил-86 за один час полета «съедает» до 11,5 т топлива, а Ил-76 — 8 т. Даже небольшой Як-40 расходует за один час 1,2 т.

Но керосин — топливо не только для реактивной авиации. Это также и жидкое топливо для ракет. Известно, что в американских ракетах типа «Атлас» топливом служит смесь керосиновой и бензиновой фракций нефти. Двигатели, которые выводили советские космические корабли «Восток» на орбиту Земли, также работали на керосине.

14.3. Уголь глазами химиков

Поговорим об угле — веществе, которое согревает и освещает, а также служит сырьем для промышленного производства огромного числа органических веществ.

Было время, когда человек знал только один уголь — древесный. Он был необходим человеку, когда тот научился работать с металлом. Это было около 5-6 тыс. лет назад. Человек сам изготавливал древесный уголь. Но однажды он нашел готовый уголь, который создала сама природа. Он отличался от древесного угля, потому что был похож на камень. Это был каменный уголь. Чтобы создать такой уголь, природе потребовались миллионы лет. Уголь — вещество растительного происхождения, образовавшееся из древесины, т. е. в конечном счете — из целлюлозы. В течение миллионов лет при отсутствии воздуха при повышенном давлении и температуре, часто в присутствии влаги происходили процессы обугливания. Так возник каменный уголь.

Запасы каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Из 3,5 трлн т органического топлива, которые можно извлечь из земных недр, 80% составляет уголь.

Уголь — сложная смесь веществ, состоящая из различных соединений углерода, водорода, кислорода, азота и серы. В состав угля входят также минеральные вещества, содержащие соединения кремния, алюминия, железа, кальция, магния и других элементов.

Полезной частью каменного угля является органическая масса, которая придает ему горючие свойства. Это смесь высокомолекулярных соединений с небольшим количеством битумов.

Уголь в жизни людей играет огромную роль. Прежде всего уголь — источник энергии. Подумайте только: одним килограммом угля можно нагреть 7 т воды на 1 °С или 70 кг воды — до 100 °С. Но уголь — не только источник энергии, но и богатый источник разнообразных органических веществ.

Существуют три основных направления переработки каменного угля: коксование, гидрирование и неполное сгорание.

Коксование каменного угля. Основная цель этого процесса — получение *кокса* для металлургических заводов. Более 80% вырабатываемого кокса используют для выплавки чугуна (доменный кокс). При этом кокс служит не только топливом, но и восстановителем руды. Кокс содержит 96-98% углерода.

Коксование угля проводится в коксовых печах, состоящих из

камер, в верхней части которых находятся отверстия для загрузки угля (рис. 31). Камеры отделены друг от друга отопительными простенками. В них сжигается газ, предварительно подогретый в регенераторах, которые расположены под камерами. Температура в камерах 1000-1200 °С. При этой температуре без доступа воздуха каменный уголь подвергается сложнейшим химическим превращениям, в результате которых образуются кокс и летучие продукты. Коксование каменного угля — периодический процесс: после выгрузки кокса в камеру загружается новая порция угля. Полученный кокс гасят водой. Остывший кокс отправляют на металлургические заводы.

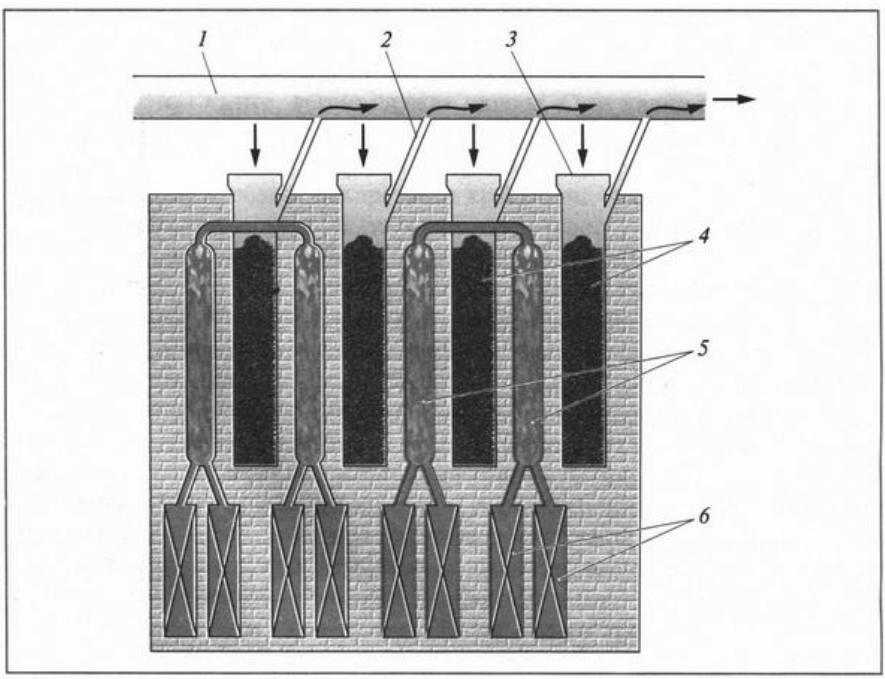


Рис. 31. Схема отдельного элемента коксовой печи: *1* — газосборник для продуктов конденсации; *2* — отвод летучих продуктов конденсации; *3* — люк для загрузки угля; *4* — камеры коксования; *5* — отопительные простенки; *6* — регенераторы (теплообменники) для нагрева топливного газа и воздуха

При охлаждении летучих продуктов (коксовый, или светильный, газ) образуется *каменноугольная смола* и *аммиачная вода.* Несконденсированными остаются аммиак, бензол, водород, метан, оксид углерода (II), азот, этилен и другие вещества. Пропуская эти газы через раствор серной кислоты, выделяют аммиак в виде сульфата аммония, который используют как азотистое удобрение. Бензол поглощают растворителем, а затем отгоняют его из раствора. После отделения от аммиака и бензола коксовый газ используют в качестве топлива или химического

сырья. Такой очищенный газ содержит метан и водород.

Каменноугольная смола образуется в незначительных количествах (до 3%). Но учитывая масштабы производства кокса, каменноугольная смола применяется в качестве сырья для получения большого количества органических веществ. Из каменноугольной смолы получают бензол и его производные, нафталин, фенол и другие ароматические соединения. Если из смолы отогнать продукты, кипящие до 350 ˚С, то остается твердая масса — *пек.* Он может служить для изготовления лаков (пековый лак), незаменимых при окрашивании железных и деревянных конструкций. Это предохраняет их от гниения и коррозии.

Гидрирование угля. При температуре 450-500 ˚С под давлением водорода в присутствии катализатора из угля образуется смесь жидких углеводородов, которая может служить в качестве моторного топлива. Достоинством этого метода является возможность гидрирования низкосортного дешевого бурого угля.

Неполное сгорание (газификация твердого топлива). Этот процесс является источником оксида углерода (II). На катализаторе (никель, кобальт) при обычном или повышенном давлении из водорода и оксида углерода (II), смесь которых называется *синтез-газом* (CO + H_2), можно получать бензин, содержащий предельные и непредельные углеводороды:

$$n\mathrm{CO} + (2n + 1)\mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O}$$

$$n\mathrm{CO} + 2n\mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n} + n\mathrm{H_2O}$$

К сожалению, такой бензин имеет низкое октановое число и нуждается в дополнительной переработке.

Глава 15
Друг или враг?



15.1. Злые силы

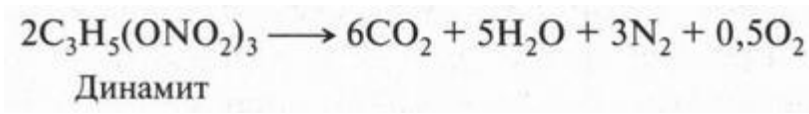
Подавляющее большинство органических веществ, о которых вы прочли в этой книге, верно служат людям. Они являются источниками разнообразных и необходимых для человека продуктов. Трудно переоценить роль органической химии в жизни современных людей. Она дает людям одежду и обувь, лекарства и красители, полимерные материалы, разнообразные предметы быта и многое другое.

Но, к сожалению, органическая химия — не только друг. Иногда случается и так, что человек из химии созидающей превращает ее в химию разрушающую. Она становится врагом для человека. При этом одно и то же вещество может оказаться с двумя лицами: по-доброму служить человеку и одновременно может быть направлено против него. Примером может служить хорошо знакомый нам нитроглицерин (тринитрат глицерина). Эта тяжелая бесцветная жидкость обладает чрезвычайно опасным свойством: мгновенно взрывается от трения, удара или нагревания. Нитроглицерин впервые получил в 1847 г. итальянский химик Асканио Собреро (1812-1880), действуя на глицерин азотной кислотой. Оказалось, что из всех бризантных взрывчатых веществ (веществ дробящего действия) нитроглицерин — самое сильное и опасное. Применять нитроглицерин в свободном виде нельзя. И все же во время Крымской войны (1853-1856) Н. Н. Зинин решил использовать это вещество в военных целях. Подводные мины заполняли нитроглицерином и взрывали их на расстоянии электрическим током. Эти взрывы были огромной мощности. Однако мины иногда взрывались случайно и служили причиной гибели русских солдат и матросов.

«Приручить» нитроглицерин взялся шведский инженер Альфред Бернард Нобель (1833-1896). Поводом для такой опасной работы послужил взрыв, при котором погиб его старший брат Эмиль. Однажды А. Нобель заметил, что капли нитроглицерина, вытекающие из поврежденной канистры, хорошо впитывались кизельгуром (тонкопористой осадочной породой). Этот минерал адсорбировал нитроглицерин как губка. Несмотря на то что она впитала трехкратное количество нитроглицерина, оставалась практически сухой. Но самое удивительное было в том, что впитанный нитроглицерин оказался невзрывоопасным. Так, в 1867 г. было получено вещество, которое А. Нобель назвал *динамитом*. Следовательно, динамит — это нитроглицерин с наполнителем. Оставаясь источником огромной разрушительной

силы, динамит в то же время является сравнительно безопасным продуктом. Он удобен в обращении, так как взрывается только от капсюля-детонатора.

Динамит обычно применяют при прокладке туннелей, в горном деле и в строительстве. Для подземных работ очень важным оказалось то, что при взрыве динамита не образуется токсичный оксид углерода (II):



И все же из-за высокой чувствительности к взрыву и токсичности производство динамита в СССР было прекращено в начале 60-х гг. XX в.

Конечно, снаряды и мины динамитом не начиняют, но нитроглицериновый порох (баллистит) использовали во время Первой и Второй мировых войн. Применяют его и сейчас.

На производстве динамита А. Нобель нажил огромное состояние. Умирая, он распорядился создать из этого состояния специальный фонд для премирования выдающихся работ в области физики, химии, медицины и физиологии, экономики, а также за литературные произведения, за деятельность по укреплению мира. Эти ежегодные премии называются Нобелевскими и являются высшими международными наградами.

Итак, нитроглицерин — разрушительная сила. В то же время это вещество является незаменимым лекарственным средством. Оно эффективно помогает при острых сердечных приступах, связанных со спазмом коронарных сосудов сердца (стенокардией). Нитроглицерин спасает ежегодно в мире миллионы человеческих жизней.

В военных целях используют *тротил,* или *тол* (2,4,6-тринитротолуол), получают его нитрованием толуола. Тротил малочувствителен к удару, трению и даже к горению, но взрывается при детонации (от запала). Изготавливают тротил обычно в виде шашек (внешне напоминающих куски хозяйственного мыла). Используют тротил для снаряжения боеприпасов (снарядов, мин, авиабомб) и для взрывных работ. Производство тротила в годы Второй мировой войны превысило 1 млн т. Тротил выступает в качестве тротилового коэффициента для энергетической характеристики ящерного и термоядерного заряда.

В 1771 г. П. Вульф, действуя азотной кислотой на индиго, получил *пикриновую кислоту.* Известно, что эта жидкость желтого

цвета использовалась как краситель для шелка и шерсти. Позже установили, что пикриновая кислота — это тринитрофенол. Ровно через сто лет эта кислота «обнаружила» свои коварные свойства: она могла взрываться. О взрыве красильной фабрики в 1887 г. недалеко от Манчестера мы уже говорили. Учитывая взрывчатые свойства, французский инженер З. Тюрпен на основе этой кислоты создал взрывчатое вещество (с добавкой 2-3% тринитрокрезола), которое в разных странах называлось по-разному: *мелинит* (Россия, Франция), *лиддит* (Англия), *шимоза* (Япония).

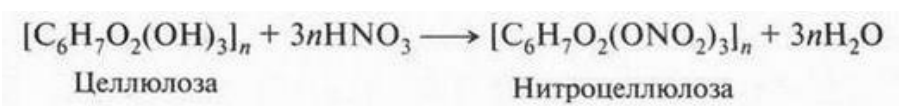
Одним из мощных бризантных взрывчатых веществ является *гексоген.* Он получается при нитровании гексаметилентетрамина (уротропина):



Уротропин — Гексоген (циклонит)

Гексоген применяется для снаряжения боеприпасов. Инициатором взрыва служит взрыватель. В последнее время гексоген на вооружение взяли террористы и банды различных наемников.

Во второй половине XIX в. химики многих стран начали исследования по замене черного дымного пороха на бездымный. Дело в том, что обычный черный порох давал много дыма при стрельбе и тем самым демаскировал стреляющих, уменьшал видимость на поле боя, а сажа загрязняла пушки и стрелковое оружие. Но история бездымного пороха началась несколько раньше. Так, в первой половине XIX в. была получена нитроцеллюлоза, которая, как известно, представляет собой эфир целлюлозы и азотной кислоты:



Целлюлоза — Нитроцеллюлоза

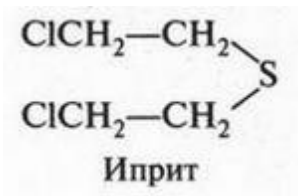
В зависимости от количества нитрогрупп в молекуле нитроцеллюлозы различают *коллоксилин* (низконитрованная целлюлоза) и *пироксилин* (вы-соконитрованная целлюлоза). Было

обнаружено, что пироксилин в несколько раз превосходит по мощности взрыва черный порох. Однако многие попытки применять его для стрельбы заканчивались неудачей. Получаемый пироксилин был неоднороден и горел с непостоянной скоростью, а при прессовании часто взрывался. И только в 1884 г. было получено французским химиком Ж. Вьелем монолитное вещество на основе пироксилина. Это был первый *бездымный порох*. Он почти на 90% состоял из массы, которая образуется при набухании пироксилина в смеси этилового эфира и этилового спирта. Образующуюся студенистую массу можно было прессовать и готовить из нее ленты или пластины, а потом их сушить. При этом большая часть растворителя испаряется, а та, что остается, служит пластификатором. Такой порох сгорает с постоянной скоростью. Это обязательное требование к любому пороху. Пироксилиновый порох до сих пор применяют для стрелкового оружия.

Основой другого бездымного пороха — нитроглицеринового (баллистита) — также служит нитроцеллюлоза (56-57%), но в качестве пластификатора используют нитроглицерин. Впервые такой порох получил в 1888 г. А. Нобель. До сих пор этот порох используют не только в стрелковом оружии, но и в артиллерии и ракетных установках.

Производство пороха — очень сложный и небезопасный процесс. К основной, горючей части пороха вводят различные добавки. Одни из них (стабилизаторы) связывают продукты распада, препятствуя самопроизвольному разложению нитроцеллюлозы. Другие, например сульфат калия, уменьшают пламя при выстреле. Третьи (графит) служат для покрытия зерен пороха, чтобы при перемешивании они не электризовались.

Многие органические вещества используют в качестве *боевых отравляющих веществ (БОВ)*. Это самое чудовищное изобретение химиков. Одним из БОВ является *иприт,* который вызывает поражение органов дыхания, кожи и глаз.

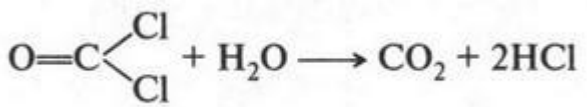


Иприт

Иприт называют горчичным газом, так как в больших концентрациях он обладает запахом, напоминающим горчицу. Токсическая концентрация этого вещества в воздухе составляет всего 0,0001%. Иприт был получен в 1886 г. Тридцать лет это

вещество не находило применения. Но летом 1917 г. при наступлении на реке Ипр (во Фландрии) немцы неожиданно для французов применили его на поле боя. Это страшное отравляющее вещество, которое принесло мучительную смерть тысячам солдат, было названо ипритом. Во время 1914-1918 гг. иприт использовался в артиллерийских снарядах, которые при разрывах заражали местность. За время Первой мировой войны было изготовлено 7 млн таких снарядов.

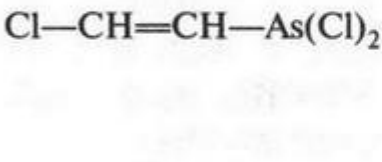
В 1915 г. в качестве отравляющего вещества был применен другой газ — *фосген* $COCl_2$, Он стал причиной почти 80% всех смертельных случаев при отравлении газами в Первую мировую войну. Смертельная концентрация фосгена составляет около 1 мг/л. Он в 6 раз более ядовит, чем хлор. Причиной такой токсичности является то, что в легких он гидролизуется с образованием хлороводорода, который действует разъедающе:



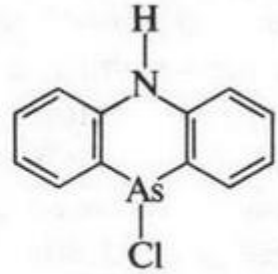
Фосгеном снаряжали снаряды и авиабомбы. За период Первой мировой войны из 150 тыс. т всех отравляющих веществ на долю фосгена приходилось около 40 тыс. т.

Следует сказать о том, что могучим «противоядием» против отравляющих газов был противогаз Зелинского. В качестве поглотителя газов служил активированный уголь, помещенный в специальную коробку, которая соединялась с резиновой маской, герметически облегающей лицо. Эту маску разработал русский инженер Э. Л. Куммант. Противогаз Зелинского в течение 1916-1917 гг. спас жизнь миллионам русских людей. Во Вторую мировую войну немцы не развязали химическую войну не только потому, что боялись ответного химического удара, но и потому, что против всех имеющихся тогда отравляющих газов существовала надежная защита — противогаз Зелинского.

Много бед и страданий принесли БОВ, содержащие мышьяк. Это — *люизит* и *адамсит* (дифениламинохлорарсин).



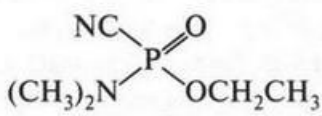
Люизит



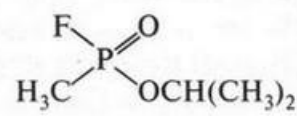
Адамсит

Эти соединения, как и иприт, относятся к кожно-нарывным БОВ, но обладают более быстрым действием. Люизит был синтезирован в конце Первой мировой войны и, к счастью, не применялся в военных действиях. В то же время адамсит использовался американской армией во Вьетнаме.

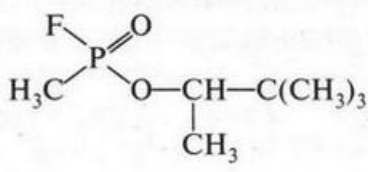
Среди фосфорорганических соединений давно известны сильнейшие нервно-паралитические яды — *табун, зарин* и *зоман.*



Табун



Зарин



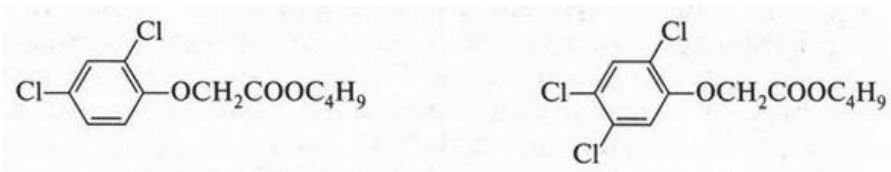
Зоман

При их действии на организм нарушается сердечная деятельность, и человек умирает. Смертельная концентрация табуна составляет 0,4 мг/л при минутном воздействии, зарина — 0,07-0,2 мг/л, а зомана — около 0,015 мг/л. Во время Второй мировой войны фашисты начали производство этих веществ в больших количествах и готовились их использовать. Только стремительное наступление Советской Армии сорвало эти замыслы.

К БОВ относятся и слезоточивые газы — *лакриматоры.* Таким веществом является, например, а-хлорацетофенон $ClCH_2COC_6H_5$. Это очень сильное слезоточивое вещество. Его действие проявляется уже при концентрации 0,0003 мг/л. Среди других

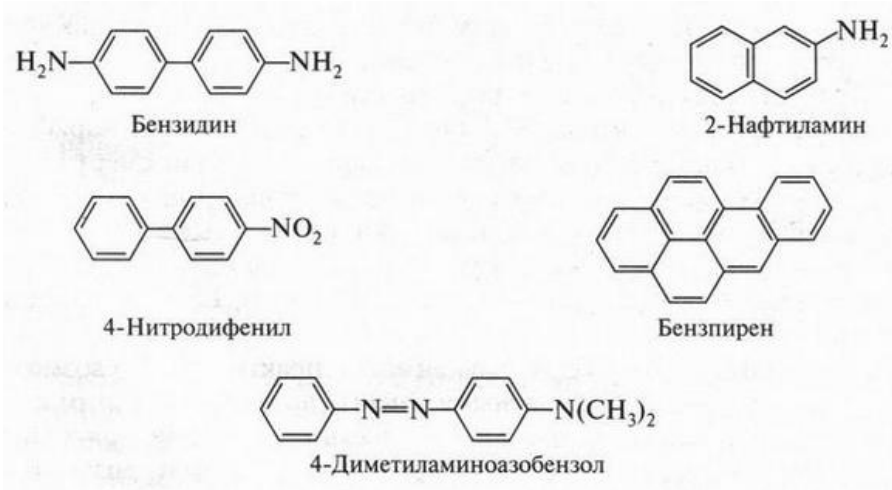
веществ с аналогичным действием можно назвать α-бромацетофенон, хлорацетон, бензилхлорид и др. Слезоточивые газы используют в основном при разгонах демонстраций, шествий, митингов протеста и т. д. Этим БОВ вооружены в основном полиция и войска внутренней безопасности.

Против человека используют даже гербициды. Так, для борьбы с партизанами американская армия применяла во Вьетнаме гербициды, приводящие к опадению листвы на огромных лесных массивах. Такими веществами (дефолиантами) были главным образом бутиловые эфиры 2,4-дихлор- и 2,4,6-трихлорфеноксиуксусных кислот, известные под названием *«эйджент оранж»*.



Жестоким оружием уничтожения является *напалм.* Это смесь алюминиевых солей циклогексановых и алифатических кислот, суспендированных в бензине. Название «напалм» связано с натрием, который инициирует горение, а среди карбоновых кислот преобладает пальмитиновая кислота. Огонь, вызванный напалмом, невозможно погасить водой. Напалм применяют в зажигательных бомбах и огнеметах.

В органической химии есть вещества, которые вызывают неизлечимую пока болезнь — рак. Установлено, что злокачественные заболевания связаны с определенными сбоями в работе иммунной системы организма. Однако известно, что некоторые вещества, называемые канцерогенами, непосредственно вызывают злокачественное перерождение клетки. К таким веществам относятся:



Другими не менее опасными канцерогенами являются бензол, ксилолы, этиленоксид и некоторые хлорпроизводные — тетрахлорметан, трихлорэтилен, винил хлорид и др.

Однако уничтожить человека можно не только боевыми отравляющими веществами, не только соединениями, которые вызывают у него раковые заболевания, и даже не снарядами и минами. Это можно сделать бескровно, с помощью, казалось бы, не таких уж и страшных веществ. Главное — приучить человека к болезненной зависимости от этих веществ, вызвать пристрастие к ним. К таким веществам относятся, например, табак, алкоголь и наркотики. В состав табачного дыма входит свыше двухсот соединений, среди которых не только известный всем никотин, но и бензпирен и другие ПАУ. Содержатся в нем и цианиды. Табачный дым вызывает различные заболевания. Самыми опасными являются рак легких, гортани, пищевода и желудка. По международным статистическим данным, ежегодно от курения погибают 3 млн человек. Это больше, чем в авиа- и автокатастрофах. О вреде алкоголя мы уже говорили в разделе, посвященном спиртам.

Большинство наркотиков — вещества природного происхождения (алкалоиды) или вещества, которые по строению близки к ним. Вводя такое вещество регулярно в организм, человек привыкает к нему и уже не может без него обойтись. Наступает психологическая зависимость — один из характерных признаков наркомании. Привыкая к наркотику, человек требует все новые и новые его порции. Поскольку цена наркотика высокая, наркоман старается приобрести его любой ценой, даже ценой преступления. Однако наркомания опасна и с другой стороны. Кроме психологической зависимости, возникает и

физическая зависимость. Это означает, что человек уже физически не может обойтись без наркотика. Если он не вводится в организм, то человек чувствует себя все хуже и хуже. Со временем, чтобы достичь прежних ощущений, наркоману требуются все большие дозы наркотика. Нередки случаи смерти среди наркоманов, особенно молодежи, от передозировки этого «снадобья». Особенно опасны синтетические наркотики, получаемые в лаборатории. Они способны вызвать зависимость даже после однократного употребления. К ним относятся героин, метадон, первитин, LSD, амфетамины и др.

К сожалению, возникшую зависимость практически невозможно ликвидировать, можно лишь на время снизить пристрастие к этим веществам. Организм навсегда теряет способность к обычному, природному функционированию. Из наркоманов практически никто не возвращается к нормальной, здоровой жизни. Наркомания — добровольное рабство, добровольный отказ от жизни. Средняя продолжительность жизни наркоманов — около 5 лет (считая с первой порции наркотика). Они умирают от передозировки или просто потому, что человеческий организм не способен выдержать столько ядовитых веществ...

15.2. Земля должна быть чистой

Органическая химия является богатым источником разнообразных и необходимых для человека веществ, но, к сожалению, она может стать и источником загрязнения биосферы.

Газ, нефть и уголь — сегодня основные источники энергии. Человечество ежегодно сжигает 7 млрд т топлива, расходуя на это более 10 млрд т кислорода. В результате в атмосферу попадает 14 млрд т оксида углерода (II). Ученые подсчитали, что к 2020 г. из атмосферы исчезнет около 12 000 млрд т кислорода, что составляет 0,77% всего кислорода планеты. Это может серьезно изменить климат Земли.

Знаете ли вы, что такое парниковый эффект? Он связан с тем, что молекулы CO_2 пропускают на Землю солнечное излучение, но задерживают инфракрасное излучение, испускаемое земной поверхностью. В результате повышается температура планеты.

Огромнейший вред наносят выхлопные газы автомобилей. Если собрать все вредные вещества, содержащиеся в этих газах (оксиды углерода, несгоревшие углеводороды, оксиды азота, диоксид серы (II) и др.), то они превысят количество вредных продуктов, уходящих через трубы в атмосферу всех ТЭЦ, заводов, фабрик, бытовых объектов и т. д. А расход кислорода? Например, один маленький автомобиль «Москвич» за час работы способен сжечь столько кислорода, сколько вдыхает человек за 70 лет жизни. А если это не «Москвич», а современное «чудо» на четырех колесах? Вот во что обходятся человечеству автомобили, которые, кстати, «размножаются» во много раз быстрее людей. Не менее опасен с этой точки зрения и воздушный транспорт. Судите сами: чтобы пересечь страну с запада на восток, реактивный самолет Ил-86 «съедает» почти 60 т кислорода из атмосферы. Инверсионные следы, оставленные самолетом, увеличивают облачность и загрязняют атмосферу. Это, в свою очередь, снижает количество солнечной радиации, достигающей поверхности Земли.

Вероятно, вы знаете о смертоносном тумане — *смоге*, опускающемся на крупные промышленные города. Смог опасен не только для людей: он оказывает существенное влияние и на климат местности в целом.

Атмосфера нашей планеты загрязняется не только при сгорании угля, нефти, бензина и т. д. Мы загрязняем нашу Землю многими органическими соединениями, которые, казалось бы, должны принести огромную пользу человечеству. Однако многие из них представляют для людей явную угрозу. Например,

тетраэтилсвинец, который до недавнего времени широко использовался в качестве активной добавки в бензин, является высокотоксичным веществом. При сгорании этилированного бензина в атмосферу попадал свинец, отравляя ее.

Днем и ночью работают химические заводы, выбрасывая в воздух тысячи тонн вредных химических веществ. Среди них не только привычные оксиды азота и серы, которые во время дождя «падают» на горожан каплями азотной и серной кислот. Но еще большую опасность представляют органические соединения, не менее вредные и коварные. Это — бензол, толуол, метанол, формальдегид, стирол, фталевый ангидрид, нафталин и различные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

В последние годы при широком использовании аэрозольных и противопожарных устройств в атмосферу Земли попадают в огромных количествах различные *фреоны* (используемые обычно в качестве хладоагентов). В земной атмосфере, как предполагают некоторые ученые, они могут вступать в реакции с озоном, который «грудью» защищает Землю от смертоносных ультрафиолетовых лучей Солнца.

Огромный экологический ущерб наносит нашей планете расточительное и небрежное отношение к хранению, транспортировке нефти, горюче-смазочных материалов. Попадая в почву и грунтовые воды, они надолго загрязняют нашу Землю. Вдумайтесь в такой факт: ежегодно в Мировой океан попадает от 2 до 10 млн т нефти. Причина — катастрофы танкеров, перевозящих нефть. Не проходит и года, чтобы мы не стали свидетелями трагедии в море или океане. Вспомните трагедию танкера «Престиж» у берегов Испании. Вылитая в океан нефть — огромный экологический ущерб. Гибнет все живое вокруг. Литр вылитой нефти лишает кислорода, столь необходимого морским обитателям, 40 тыс. л морской воды, а тонна нефти загрязняет 12 км водной поверхности. Нефть поступает в моря и океаны за счет промывки цистерн танкеров и сброса этой воды, а также за счет отбросов нефтехимических заводов, аварий буровых на море.

В моря и океаны попадает много опасных химических веществ — неорганических (свинец, ртуть, мышьяк, кадмий и др.) и органических (различные растворители, фенолы, детергенты, инсектициды и т. д.). Жак Ив Кусто — французский ученый-естествоиспытатель и исследователь морских глубин — писал, что «море стало сточной ямой, куда стекаются все загрязняющие вещества». А разве реки чище? В них ежегодно сливают миллиарды кубических метров сточных вод, из которых очистке подвергается в лучшем случае одна треть.

Недавно ученые сделали вывод, что разрушительное

вмешательство человека в природу ведет к исчезновению видов растительного и животного мира такими же темпами и в таких масштабах, которые можно сравнить с последствиями катастрофы, происшедшей 65 млн лет назад, когда гигантский астероид столкнулся с Землей.

При работе многих химических заводов, целлюлозно-бумажных комбинатов при недостаточной очистке сточных вод в реки и озера могут попадать (и попадают!) различные химические отходы производства, наносящие непоправимый урон всему окружающему. Поэтому сейчас на предприятиях обязательно предусматривают очистные сооружения, которые позволяют осуществлять замкнутый цикл водоснабжения. Вода, содержащая примеси различных продуктов химического производства или их отходы, не сбрасывается в водоемы, реки или озера, а очищается и снова используется в производстве.

Многие химические заводы работают по системе безотходного производства: все отходы снова возвращаются на производство для получения из них ценных продуктов.

Органическая химия является авангардом химической науки. Уже сейчас она может творить чудеса. Еще более грандиозные задачи стоят перед ней завтра — синтез белка и искусственной пищи, получение высокоэффективных лекарственных препаратов, полимеров, обладающих ценными для человека свойствами.

Однако это возможно при совершенствовании технологических процессов, при соблюдении правил работы с химическими веществами. Разве виновата органическая химия в том, что происходит сегодня с биосферой Земли? Каждому ясно, что научно-технический прогресс остановить нельзя. Мы уже не сможем вернуться к первоначальному безвредному натуральному хозяйству. Слишком много еще на нашей планете голодных и раздетых людей. Накормить и одеть их может только развитие науки и техники. И в этом огромную роль будет играть органическая химия — химия соединений углерода.